ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLEVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecolo polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études do l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures do l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimio
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines, **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École do pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacio
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect.de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prot. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'Etat; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME VII. — CHIMIE ORGANIQUE

5[e] FASCICULE

Acides organiques

Par M. Edme BOURGOIN

1[re] SECTION. — GÉNÉRALITÉS, ACIDES GRAS

PAR MM.

E. BOURGOIN
Professeur à l'École de pharmacie
Professeur à la Faculté de médecine de Paris

J. RIBAN
Maître de conférences à la Faculté des sciences
Professeur à l'École des beaux-arts

PARIS
V[ve] CH. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1888

ACIDES ORGANIQUES

PAR

M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

GÉNÉRALITÉS

HISTORIQUE — DÉFINITION — PROPRIÉTÉS — SYNTHÈSE CLASSIFICATION

La transformation du vin en vinaigre est connue dès la plus haute antiquité. Au temps d'Hippocrate, le vinaigre était déjà employé comme médicament. Pline le vante comme un excellent condiment, propre aux assaisonnements, à la conservation des fruits et des légumes; chacun sait que, mêlé au miel, il constituait la boisson ordinaire des soldats romains. Il a été préconisé de tout temps comme un antidote des poisons, comme un remède universel contre la morsure des animaux venimeux. Enfin, ses propriétés dissolvantes étaient connues des anciens, car Tite Live rapporte qu'Annibal, lors de son passage à travers les Alpes, l'employa pour dissoudre certaines roches. Mais, bien que le vinaigre ait été si apprécié dans l'antiquité, sa nature est restée inconnue jusqu'au siècle dernier. On admit d'abord que son activité était due à la présence d'*anguillules*, petits êtres qui se multiplient parfois à l'infini dans un milieu acide. Au dix-septième siècle, Leeuwenheck attribua sa saveur aigre aux cristaux qu'il renferme et qui pénètrent dans les papilles de la langue; et ce qui le confirmait dans cette supposition, c'est qu'il crut remarquer que les cristaux du vinaigre étaient *acérés*, alors que ceux du vin étaient *obtus*.

Ce n'est qu'au commencement du dix-huitième siècle (1702) que Stahl obtint le premier l'acide acétique concentré, et c'est Lavoisier qui démontra que ce corps dérive de l'alcool par oxydation. Enfin, la théorie chimique de l'acétification fut complétée par Liebig, à la suite de la découverte de l'aldéhyde.

En résumé, le mot *acide* a été d'abord appliqué à du vin aigri; il tire son origine du mot *acidus*, du radical qui est dans le latin *acus*, aiguille, dans

acutus, et dans le grec ἀκή, pointe. Par extension, on l'appliqua à tout liquide doué d'une saveur piquante, plus ou moins analogue à celle du vinaigre, de telle sorte que ce mot, de spécifique qu'il était d'abord, devint générique vers la fin du siècle dernier.

Le liquide acide, qu'on obtient par la distillation des fourmis, fut d'abord identifié avec l'acide acétique; mais Margraf, en 1761, le considéra comme un composé spécial; Liebig établit sa composition en 1834; en 1835, Dumas et Péligot démontrèrent qu'il dérive par oxydation de l'alcool méthylique, au même titre que l'acide acétique dérive de l'alcool éthylique. La découverte des homologues supérieurs des alcools méthylique et éthylique, ainsi que celle des alcools appartenant à d'autres séries, acheva de généraliser la relation qui existait entre tous ces corps et les acides organiques.

La première méthode générale de préparation des acides organiques a été donnée par Scheele vers 1770; elle consiste à déplacer un acide organique de ses sels par un acide minéral plus énergique, l'acide sulfurique par exemple. L'illustre pharmacien suédois isola et caractérisa les acides tartrique, malique, citrique, oxalique, lactique, benzoïque, gallique, etc. Il reconnut que l'*acide sacharrin*, obtenu artificiellement par Bergmann en oxydant le sucre par l'acide nitrique, était identique avec l'acide retiré du sel d'oseille.

Jusqu'aux recherches de Berthollet sur l'acide cyanhydrique, conformément aux idées de Lavoisier, on admit que l'oxygène était le principe acidifiant par excellence. Voici comment Fourcroy s'exprime à ce sujet dans son *Système des connaissance chimiques :*

« Tous les acides, quels qu'ils soient, artificiels ou factices, sont composés de principes analogues. On y trouve, par des analyses exactes, constamment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; ils se réduisent tous par des procédés oxygénants ou comburants en eau et en acide carbonique. On doit donc les regarder comme des acides à radicaux binaires hydro-carboné ou carbo-hydrogéné, unis à des proportions diverses d'oxygène, qui ne diffèrent des oxydes végétaux proprement dits ou des matériaux immédiats non acides des végétaux, que par la surabondance du principe acidifiant. C'est ainsi qu'on concevra facilement comment les oxydes se convertissent en acides, soit par l'action du feu, soit par l'action des acides décomposables à radicaux simples, soit par la fermentation. C'est encore ainsi qu'on s'explique la conversion réciproque de plusieurs de ces acides les uns dans les autres. Il suffit, pour opérer l'une ou l'autre de ces conversions, de faire varier les proportions des principes qui constituent ces matériaux ou ces acides; presque toujours on en extrait des quantités diverses d'hydrogène ou de carbone, ou de tous deux à la fois, et l'on y augmente celle de l'oxygène : ce qui en opère l'acétification (1). »

Les recherches classiques de Chevreul sur les acides gras ont démontré, contrairement aux idées régnantes, que l'oxygène ne prédomine pas nécessairement dans les acides organiques; ce n'est pas le principe acidifiant, comme le voulaient Lavoisier et Fourcroy, puisqu'il fait défaut dans plusieurs acides organiques. D'ailleurs, les vues de Chevreul ont été confirmées par l'examen d'un

(1) *Chimie de Fourcroy*, t. VII, p. 177; an IX.

grand nombre d'acides organiques, tant naturels qu'artificiels, isolés depuis les mémorables travaux de ce savant.

La découverte fondamentale faite par Graham en 1835, à savoir qu'il existe en chimie minérale des *acides polybasiques*, comme l'acide phosphorique, a été étendue deux ans après par Liebig aux acides organiques ; il démontre que l'acide méconique est un acide polybasique, probablement tribasique ; que l'acide coménique, qui dérive du précédent par perte d'une molécule d'acide carbonique, donne avec l'oxyde de plomb deux sels différents, l'un jaune et l'autre blanc ; qu'il en est de même avec l'acide gallique ; que l'acide cyanurique engendre avec les oxydes métalliques trois classes de sels ; il rappelle, ce que l'on savait déjà, que les acides tartrique et racémique, citrique et malique, sont susceptibles de donner naissance à des sels doubles : « De cette propriété, dit Liebig, dont jouissent les acides phosphorique et arsénique de se combiner à plusieurs atomes de base, découle la possibilité de former des sels de même classe avec des bases différentes, sels qui diffèrent en même temps de ceux qu'on appelle sels doubles. *Je regarde ce caractère comme décisif pour la constitution de ces acides et de tous ceux qui forment des combinaisons semblables à celles de l'acide phosphorique.*

« Mes analyses prouvent que beaucoup d'acides organiques offrent une analogie parfaite avec les acides phosphorique et arsénique par leurs propriétés de se combiner avec des proportions diverses de base. Je citerai principalement les acides cyanurique, méconique, tannique et citrique (1). »

Ces notions importantes sur la basicité des acides organiques ne pouvaient être précisées et complétées que par la connaissance des alcools polyatomiques. Dès l'année 1859, Wurtz attirait l'attention sur les singulières propriétés des acides lactique et glycolique ; il cherchait à établir une distinction entre l'*atomicité* et la *basicité* des acide organiques, le premier mot exprimant la complication moléculaire d'un corps, tandis que le second spécifie la capacité de saturation d'un acide.

Cet ordre de faits, développé surtout par Kékulé, a mis en lumière l'existence des *acides à fonction mixte*, en opposition avec les *acides à fonction simple.* Un acide peut être non seulement monobasique, mais encore bibasique et polybasique, tout en restant acide à fonction simple.

Un acide bibasique, par exemple l'acide oxalique, possède une capacité de saturation double de celle d'un acide monobasique ; indépendamment de cette propriété, il présente d'autres caractères qu'on peut exprimer ainsi : existence des sels acides et des sels doubles ; d'éthers neutres, acides et mixtes ; d'acides anhydres formés par simple déshydratation, tandis que les acides monobasiques doublent leur molécule en se déshydratant ; de diamides, d'acides amidés, d'amidés éthérés (améthanes), de dichlorures, etc. ; mais il sera dépourvu de toute fonction alcoolique, éthérée, phénolique, etc. Prenons maintenant l'acide glycolique, $C^4H^4O^6$. Il est *diatomique* parce que son générateur, le glycol, est diatomique (deux fois alcool) ; il est seulement *monobasique*, car il ne forme qu'un seul sel avec un métal, ne possédant qu'un seul équivalent d'hydrogène

(1) *Ann. ch. et phys.*, t. LXVIII, p. 42 ; 1838.

remplaçable par un métal. Mais l'expérience démontre qu'il jouit en outre de toutes les propriétés fondamentales qui appartiennent à un alcool monoatomique ; en un mot l'acide glycolique est un acide à *fonction mixte*, un *acide-alcool*.

Pour exprimer cette double propriété, on a proposé plusieurs formules rationnelles. Ces formules, qui présentent à la fois des avantages et des inconvénients, peuvent être employées indifféremment, à la condition toutefois de se rappeler qu'elles ne peuvent dans aucun cas nous dévoiler la véritable constitution des corps qu'elles représentent.

Le glycol, par exemple, ayant pour formule rationnelle :

$$C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

si l'on y remplace les éléments d'une molécule d'eau par un égal volume d'oxygène, on aura l'acide glycolique :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4).$$

Cet acide, qui renferme encore les éléments d'une molécule d'eau, est capable d'éprouver la même transformation. C'est donc aussi un alcool monoatomique, et comme tel, il engendrera par oxydation un acide :

$$C^4H^2(O^4)(O^4) = C^4H^2O^8,$$

qui n'est autre chose que l'acide oxalique. Ce dernier, étant deux fois acide, est un acide bibasique *à fonction simple*.

On peut aussi prendre pour point de départ non un alcool, mais le carbure correspondant dans lequel on remplacera une partie de l'hydrogène par un égal volume d'oxygène, soit H^2 par O^4:

Hydrure d'éthylène.................	$C^4H^4(H^2)$
Alcool éthylique....................	$C^4H^4(H^2O^2)$
Acide acétique......................	$C^4H^4(O^4)$.

Dans la théorie atomique, la fonction acide est caractérisée par le groupe CO^2H, appelé *carboxyle* ou *formyle*, et l'atome d'hydrogène de ce groupe est dit *hydrogène basique*. Il peut être remplacé par l'atome d'un métal monovalent, ou par une seule valence d'un métal plurivalent, ce qui donne naissance à un sel ; par un groupe alcoolique, ce qui engendre un éther, etc. :

Acide acétique..........	$C^2H^4O^2 = CH^3.CO^2H$
Acétate de sodium.......	$C^2H^3NaO^2 = CH^3.CO^2Na$
Acétate d'éthyle.........	$C^4H^8O^2 = CH^3.CO^2(C^2H^5)$; etc.

Un acide est-il bibasique, on admet qu'il renferme deux fois le groupe *carboxyle :*

Acide oxalique............ $C^2H^2O^4 = \left\{ \begin{array}{l} CO^2H \\ CO^2H \end{array} \right.$

Acide malonique.......... $C^3H^4O^4 = C^2H^2(CO^2H)^2$.

Ainsi, tous les acides gras $C^nH^{2n+2}O^2$ (à l'exception de l'acide formique), résulteront de l'union d'un radical alcoolique avec le groupe carboxyle.

Mais on peut aussi considérer ces acides comme formés par l'addition des éléments de l'acide carbonique avec les carbures saturés $C^{2n}H^{2n+2}$. L'acide acétique, par exemple,

$$C^2H^4O^2 = CO^2 + CH^4,$$

sera de l'acide forméno-carbonique, etc.

En notation atomique, les alcools dérivent des carbures par la substitution de l'oxydrile OH à un atome d'hydrogène, les acides correspondants résulteront évidemment du remplacement de H par CO^2H. Pour un acide $C^nH^{2n}O^2$, avec n atomes de carbone, il y aura autant d'isoméries possibles qu'il existe d'alcools isomériques répondant à la formule $C^nH^{2n+2}O^2$. Aux deux alcools butyliques répondront deux acides butyriques :

CH^3	$CH^2.CO^2H$	CH^3
$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H.CO^2H$
$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^3$
Propane.	Acide butyrique.	Acide isobutyrique.

Ainsi, en notation atomique, l'isomérie des acides est exprimée par la structure du radical alcoolique lié au carboxyle; celui-ci est-il fixé à un radical alcoolique primaire,

$$R.CH^2.CO^2H,$$

l'acide qui en résulte est dit *primaire* ou *normal.*

L'acide contient-il le groupe

$$R^2.CH.CO^2H,$$

c'est un *acide secondaire.*

Le groupe

$$R^3.C.CO^2H,$$

caractérisera un *acide tertiaire.*

L'acide isobutyrique, par exemple $(CH^3)^2.CH.CO^2H$, est un acide secondaire, etc.

On admet, en outre, que dans les acides organiques l'oxygène du carboxyle peut être remplacé, en tout ou en partie, par du soufre ; qu'à l'hydrogène du

radical alcoolique, on peut substituer les radicaux Cl, Br, O, OH, SH, SO^3H, AzO^2, AzH^2, etc.

Enfin, lorsqu'il s'agit de représenter les *acides non saturés,* qui résultent des acides saturés par perte d'hydrogène, on admet que les atomes de carbone des radicaux alcooliques sont doublement liés par l'échange de deux atomicités :

CH^3	CH^2
$\dot{C}H^2.CO^2H$	$\ddot{C}H.CO^2H$
Acide propionique.	Acide acrylique.

L'acide acrylique peut d'ailleurs fixer à nouveau une molécule d'hydrogène pour reproduire son générateur.

Ces généralités posées, il nous reste à définir lès acides organiques, à les caractériser et à les classer.

Les acides organiques sont des composés qui s'unissent aux bases pour former des sels.

Les sels des acides organiques possèdent d'ailleurs les mêmes propriétés générales que celles qui appartiennent aux sels des acides minéraux.

Un acide organique est attaqué par la plupart des métaux, avec dégagement d'hydrogène. C'est ainsi que l'acide acétique, au contact du fer, dégage de l'hydrogène pour engendrer de l'acétate de fer :

$$C^4H^4O^4 + Fe = C^4H^3FeO^4 + H.$$

Le métal d'un sel est déplacé par un autre métal, conformément à l'échelle électro-chimique :

$$C^4H^3PbO^4 + Zn = C^4H^3ZnO^4 + Pb.$$

Un acide réagit sur un oxyde, anhydre ou hydraté, pour former un sel :

$$C^4H^4O^4 + NaHO^2 = H^2O^2 + C^4H^3NaO^4.$$

En outre, la réaction est immédiate lorsque les corps réagissants sont à l'état de dissolution dans l'eau.

L'acide possède-t-il une fonction simple, il y a production de sels neutres, suivant les rapports équivalents, et la réaction est sensiblement complète, quelles que soient les proportions d'eau.

La fonction est-elle complexe, les sels neutres qui en résultent éprouvent de la part de l'eau une décomposition plus ou moins profonde, suivant les proportions d'eau mises en présence.

Comme en chimie minérale, un acide organique peut être déplacé immédiatement par un autre acide dans un sel.

Ce déplacement, qui a lieu dans tous les cas, même au sein des dissolutions, est déterminé par la grandeur relative des quantités de chaleur développées dans la formation des sels. S'il ne se forme que des sels neutres et stables en présence de l'eau, le déplacement est total ; il est au contraire partiel et il y a partage s'il se forme des sels neutres et acides, décomposables partiellement

par l'eau. Ces lois, établies par M. Berthelot, permettent de caractériser les *acides forts* par rapport aux *acides faibles*. Lorsque les sels sont dissociés par l'eau, le partage conduit à une élimination totale, si l'un des acides peut être séparé par volatilisation ou par insolubilité, conformément aux lois de Berthollet, lois qui ne sont applicables ici que dans cette condition de partage.

Semblablement, une base peut être déplacée immédiatement par une autre base dans un sel, en vertu des mêmes principes, et les mêmes lois président aux doubles décompositions immédiates entre les sels. Par exemple, une solution d'acétate de plomb décompose totalement un soluté d'oxalate de potassium, par suite de la formation d'un oxalate insoluble:

$$2\,C^4H^3PbO^4 + C^4K^2O^8 = C^4Pb^2O^8 + 2\,C^4H^3KO^4.$$

Les halogènes, comme le chlore, le brome et l'iode, attaquent un certain nombre d'acides organiques avec formation, par substitution, d'acides chlorés, bromés, iodés. La basicité de ces dérivés est la même que celle des générateurs. Le chlore qu'ils contiennent n'est pas précipité par l'azotate d'argent; en traitant ces dérivés de substitution par l'hydrogène naissant, comme le zinc, l'amalgame de potassium, on reproduit les acides générateurs (Melsens, Kolbe).

L'acide nitrique attaque la plupart des acides organiques, avec formation d'eau, d'acide carbonique et parfois production d'un acide plus oxygéné que l'acide primitif; mais avec l'acide fumant, on obtient souvent un dérivé nitré, dans lequel l'hydrogène est remplacé par les éléments de l'anhydride hypoazotique. Ces acides nitrés, comme les dérivés chlorés, possèdent la même basicité que celle des acides dont ils dérivent. Ils sont ordinairement jaunes, détonent ou fusent sous l'influence de la chaleur; chauffés avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ils dégagent des vapeurs rutilantes.

L'acide snlfurique attaque volontiers les acides organiques, avec élimination des éléments de l'eau. Avec plusieurs substances organiques, comme les carbures d'hydrogène, les matières sucrées, il en résulte des *acides conjugués*, formés par l'association d'un acide avec l'acide sulfurique : l'acide éthylsulfurique de Dabit, l'acide benzinosulfurique de Mitscherlich, etc. La capacité de saturation d'un tel acide est toujours inférieure à celle qui résulte de l'addition des capacités de saturation des deux générateurs. Elle obéit à la loi suivante : la capacité de saturation d'un acide copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont combinés.

Ainsi, la réunion d'un acide bibasique avec un corps neutre engendre un acide monobasique; son union avec un acide monobasique fournit un acide bibasique; l'accouplement de deux acides bibasiques donne naissance à un acide tribasique, etc. (Gerhardt).

Les chlorures et l'oxychlorure de phosphore réagissent sur les acides organiques ou sur leurs sels avec production de composés très remarquables, qu'on appelle *chlorures d'acides*. Ces derniers sont décomposables par l'eau, avec régénération de l'acide organique et d'acide chlorhydrique:

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^4H^4O^4.$$

Ils transforment les alcools dans les éthers correspondants :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^4(H^2O^2) = HCl + C^4H^4(C^{14}H^6O^4).$$

En réagissant sur les sels des acides organiques, ils donnent un chlorure métallique et un acide anhydre, simple ou double, suivant qu'on les fait agir sur les sels des acides correspondants ou sur les sels d'autres acides (Gerhardt).

On prépare des *bromures d'acides* par la réaction du perbromure de phosphore sur les acides organiques; ou encore par double décomposition en traitant différents bromures par les chlorures d'acides. On a encore préparé artificiellement des *iodures* d'acides, des *cyanures*, etc.

La chaleur agit diversement sur les acides organiques : les uns se volatilisent sans altération ; les autres éprouvent des décompositions plus ou moins profondes. Fait-on passer dans un tube chauffé au rouge un acide très stable, l'acide acétique par exemple, une partie de l'acide échappe à la décomposition, une autre se résout en eau, acide carbonique, oxyde de carbone, carbures d'hydrogène, etc. L'action de la chaleur est-elle graduelle, on peut obtenir simplement des déshydratations, d'où résultent des *acides anhydres*, comme cela s'observe avec plusieurs acides polybasiques. C'est ainsi que l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, se transforme d'abord en acide tartralique,

$$C^{16}H^{10}O^{22} = C^8H^4O^{10}(C^8H^6O^{12}),$$

puis en acide tartrique anhydre, $C^8H^4O^{10}$, susceptible de reproduire son générateur par fixation des éléments de l'eau (Fremy). Mais à une température plus élevée, il y a perte d'acide carbonique et production d'*acides pyrogénés* (Pelouze). C'est ainsi que l'acide tartrique anhydre engendre, par perte d'acide carbonique, d'abord de l'*acide pyruvique :*

$$C^8H^4O^{10} - C^2O^4 = C^6H^4O^6 ;$$

puis de l'*acide pyrotartrique :*

$$2\,C^6H^4O^6 - C^2O^4 = C^{10}H^8O^8.$$

Cette formation est le plus souvent corrélative de la destruction profonde d'une partie de l'acide générateur, avec dépôt de charbon.

Il est digne de remarque que les acides monobasiques n'engendrent pas directement d'anhydrides sous l'influence de la chaleur ; mais on obtient ces dérivés par voie détournée au moyen des chlorures acides, par exemple, et des sels des acides correspondants (Gerhardt) :

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^{14}H^5NaO^4 = NaCl + C^{14}H^4O^2(C^{14}H^6O^4).$$

Les acides organiques s'électrolysent directement, à la manière des acides minéraux. L'expérience démontre que le courant n'a en réalité qu'une action unique, fondamentale, sur tous les acides et leurs sels : il sépare l'élément

basique, hydrogène ou métal, qui va au pôle négatif, le reste des éléments de l'acide ou du sel apparaissant au pôle positif (Bourgoin).

Mais, par suite de leur nature même, les acides organiques libres, ainsi que leurs sels, donnent lieu à plusieurs réactions secondaires, qui consistent dans des phénomènes d'hydratation ou d'oxydation, suivant la stabilité plus ou moins grande de l'acide sur lequel on opère :

1° Les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide ordinaire, comme dans le cas de l'acide sulfurique.

Soit l'acide acétique. Le courant le décompose ainsi qu'il suit:

$$2\,C^4H^4O^4 = \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N}} + \underbrace{(C^8H^6O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P}}$$

Au pôle positif:

$$(C^8H^6O^6 + O^2) + H^2O^2 = 2\,C^4H^4O^4 + O^2.$$

Avec une solution aqueuse presque saturée d'acide benzoïque, on voit bientôt se déposer de fines aiguilles d'acide benzoïque sur l'électrode positive, alors que le compartiment négatif s'appauvrit constamment (Bourgoin).

2° L'oxygène, qui répond à l'élément basique, réagit sur une partie de l'acide anhydre avec formation d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone:

$$C^8H^6O^6 + 7\,O^2 = 3\,C^2O^4 + C^2O^2 + 3\,H^2O^2.$$

L'oxydation est plus énergique en présence des alcalis:

1° Avec une solution concentrée et modérément alcaline, l'oxygène réagit régulièrement sur les éléments de l'acide anhydre, en produisant une *première oxydation caractéristique*.

C'est ainsi que l'acide acétique engendre de l'hydrure d'éthylène:

$$C^8H^6O^6 + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^6.$$

2° En présence d'un excès d'alcali, la décomposition est plus profonde et l'on obtient des produits d'oxydation variés (Bourgoin).

Notons enfin que dans l'électrolyse directe des acides organiques, il y a, en général, concentration de l'acide au pôle positif, tandis que, contrairement à ce qui a lieu pour les sels minéraux, dans l'électrolyse des sels organiques, c'est le pôle positif qui éprouve la perte la plus considérable.

Beaucoup d'acides organiques existent dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de sel neutre ou de sels acides ; un plus grand nombre encore ont été préparés artificiellement. Les réactifs dont on se sert pour obtenir ces derniers sont ordinairement des agents d'oxydation, comme l'acide azotique, l'acide chromique, le chlore, l'oxyde puce de plomb, etc.

Les oxydants énergiques, l'acide azotique concentré, un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, par exemple, engendrent des acides dont la composition s'éloigne ordinairement beaucoup de celle des corps orga-

niques sur lesquels on opère. Avec l'acide plombique, l'acide azotique très étendu, la destruction est moins profonde et l'on obtient des acides plus carbonés.

L'hydrate de potasse donne lieu aussi à des oxydations régulières qu'on utilise pour préparer les acides benzoïque, cinnamique, valérianique, cuminique, etc. En présence de l'eau, il produit soit des dédoublements, soit des oxydations. C'est ainsi que les acides gras résultent de la saponification des corps gras neutres sous l'influence des alcalis.

Plusieurs acides organiques prennent naissance dans les phénomènes de fermentation : les acides acétique, lactique, butyrique, tannique, etc. Un grand nombre ont été formés synthétiquement. Le plus simple des acides organiques, l'acide formique, a été préparé synthétiquement par M. Berthelot en chauffant à 100 degrés, pendant trois jours, de la potasse caustique humide renfermée dans un matras rempli d'oxyde de carbone :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

Cette méthode, qui consiste à fixer de l'oxyde de carbone libre, n'est pas d'une application générale. Elle s'applique à la rigueur aux alcoolates alcalins ; c'est ainsi qu'en chauffant de l'alcoolate de sodium avec de l'oxyde de carbone, on obtient une petite quantité de propionate de sodium :

$$C^2O^2 + C^4H^5NaO^2 = C^6H^5NaO^4.$$

La méthode générale consiste à fixer sur un alcool les éléments de l'oxyde de carbone pris à l'état naissant. L'expérience a démontré que l'éther cyanhydrique de l'alcool ordinaire est identique avec le nitrile propionique :

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Semblablement, à un alcool diatomique, on pourra fixer une ou deux molécules d'oxyde de carbone. C'est ainsi que l'éther monocyanhydrique du glycol donnera par les alcalis de l'acide lactique :

$$C^4H^6O^4 + C^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

tandis que l'éther dicyanhydrique conduira à l'acide succinique :

$$C^4H^6O^4 + 2C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

Avec un alcool triatomique, on pourra obtenir des composés du même ordre, en fixant sur la molécule organique 1, 2, 3 molécules d'oxyde de carbone, etc.

Au lieu de partir d'un alcool, on peut prendre pour point de départ un aldéhyde ; mais dans ce cas, en même temps qu'il se fixe de l'oxyde de carbone, il y a également fixation des éléments de l'eau :

$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

réaction qui revient à la fixation des éléments de l'acide formique sur l'aldéhyde éthylique :

$$C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^6O^6.$$

Elle a été réalisée par Strecker en fixant l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde, ce qui fournit l'*alanine*, composé qui n'est autre chose que l'amide de l'acide lactique :

$$C^6H^7AzO^4 = C^6H^6O^6 + AzH^3 - H^2O^2.$$

On enlève d'ailleurs les éléments de l'ammoniaque au moyen de l'acide nitreux, conformément à la méthode de Piria :

$$C^6H^7AzO^4 + AzHO^4 = Az^2 + H^2O^2 + C^6H^6O^6.$$

On peut également fixer les éléments de l'oxyde de carbone sur des acides organiques pour engendrer de nouveaux acides. Par exemple, avec l'acide lactique, on obtient l'acide succinique :

$$C^6H^6O^6 + C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

Avec l'acide glycolique, on aura l'acide malonique :

$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8.$$

Pour effectuer cette dernière réaction, on fait de l'acide monochloracétique (chlorure oxyacétique), qu'on transforme en cyanure, lequel est ensuite décomposé par la potasse (Müller) :

$$C^4H^3(C^2Az)O^4 + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^4O^8.$$

Le rendement est presque théorique lorsqu'on décompose la solution concentrée de cyanure par l'acide chlorhydrique en excès (Bourgoin).

On peut aussi faire des synthèses en ajoutant les éléments de l'acide carbonique à un carbure d'hydrogène, à un alcool, à un aldéhyde, à un phénol, à un autre acide organique. On combine :

1° Une molécule d'acide carbonique à un équivalent de carbure :

$$C^2O^4 + C^2H^4 = C^4H^4O^4;$$

synthèse qui a été réalisée par Wanklyn en faisant réagir sur le formène potassé l'acide carbonique :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4.$$

Deux molécules d'acide carbonique donneront avec le même carbure l'acide malonique :

$$2\,C^2O^4 + C^2H^4 = C^6H^4O^8.$$

Avec la benzine, on aura l'acide benzoïque :

$$C^{12}H^{6} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Avec l'éthylène, on obtiendra l'acide lactique :

$$C^{4}H^{4} + H^{2}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{6}.$$

Ce qui revient, en somme, à la fixation des éléments de l'acide carbonique sur l'alcool éthylique :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{6}H^{6}O^{6}.$$

2° Une molécule d'acide carbonique avec un phénol :

$$C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{6}.$$

On réalise, en effet, la synthèse de l'acide salicylique au moyen de l'acide carbonique libre et du phénate de sodium :

$$C^{12}H^{5}NaO^{2} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{5}KO^{6}.$$

3° Une molécule d'acide carbonique et un acide organique :

$$C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4} = C^{6}H^{4}O^{8}$$
$$C^{2}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4} = C^{8}H^{6}O^{8}.$$

A la vérité, ces synthèses ne sont pas obtenues d'un seul coup avec l'acide carbonique libre ou naissant ; mais n peut admettre qu'on les réalise en considérant l'acide carbonique comme formé d'oxyde de carbone et d'oxygène :

$$C^{2}O^{4} = C^{2}O^{2} + O^{2}.$$

On fixe d'abord l'oxygène sur l'acide :

$$C^{4}H^{4}O^{4} + O^{2} = C^{4}H^{4}O^{6} ;$$

puis on combine l'acide oxyacétique avec les éléments de l'oxyde de carbone,

$$C^{4}H^{4}O^{6} + C^{2}O^{2} = C^{6}H^{4}O^{8},$$

ce qui engendre l'acide malonique, etc.

En général, on voit que tout acide susceptible d'être obtenu au moyen de l'oxyde de carbone peut l'être aussi avec l'acide carbonique, et réciproquement.

On signalera toutes ces réactions synthétiques lorsqu'on fera l'histoire de chaque acide en particulier, en utilisant les corps qui peuvent donner de l'acide carbonique à l'état naissant, comme le gaz chloroxycarbonique, le perchlorure

de carbone on même le sulfure de carbone, l'acide cyanique ou le chlorure de cyanogène, etc.

On peut aussi fixer de l'oxygène sur un acide par l'intermédiaire d'un dérivé chloré ou bromé, ce qui fournit un nouvel acide organique C'est ainsi qu'on passe de l'acide succinique à l'acide malique; de l'acide malique à l'acide tartrique, etc.

Réciproquement, on peut enlever de l'oxygène en passant par un composé chloré. A cet effet, on traite l'acide ou l'un de ses sels par le perchlorure de phosphore, ce qui donne un chlorure qu'on décompose par l'eau. Il ne reste plus qu'à remplacer le chlore par l'hydrogène naissant. C'est ainsi que l'acide lactique, $C^6H^6O^6$, a été transformé en acide propionique, $C^6H^6O^4$:

$$C^6H^6O^6 + 2\,PhCl^5 = 2\,PhCl^3O^2 + 2\,HCl + C^6H^4Cl^2O^2$$
$$C^6H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^6H^5ClO^4$$
$$C^6H^5ClO^4 + H^2 = HCl + C^6H^6O^4.$$

Il résulte de ce qui précède que le nombre des acides organiques est considérable. Au temps de Fourcroy, c'est-à-dire à la fin du siècle dernier, on n'en connaissait guère qu'une vingtaine; aujourd'hui, il y en a plus de mille qui sont parfaitement connus. De là, la nécessité de les grouper méthodiquement, pour en faciliter l'étude. On a vu qu'ils sont comparables, ainsi que leurs sels, aux acides et aux sels minéraux; mais la présence du carbone et de l'hydrogène non basique parmi leurs éléments, leur imprime un caractère spécial qui peut servir de base à leur classification.

Avec M. Berthelot, nous diviserons les acides en deux grands groupes ou *classes :*

1° Les *acides à fonction simple,* qui sont caractérisés simplement par la *fonction acide ;*

2° Les *acides à fonction complexe,* c'est-à-dire ceux qui jouent en même temps que le rôle d'acide celui d'alcool, de phénol, d'aldéhyde, d'éther, etc.

On laissera de côté, ici, certains corps qui peuvent jouer le rôle d'acide, comme les phénols nitrés ou chlorés; les acides azotés, et certains nitriles, comme l'acide cyanhydrique; les acides carbonés des bases quinoléiques, etc., corps qui ont été décrits dans d'autres parties de l'*Encyclopédie.*

PREMIÈRE CLASSE

ACIDES A FONCTION SIMPLE

La classe des acides à fonction simple se subdivise en *ordres*, suivant la proportion d'oxygène, laquelle est toujours ici un multiple de 4.

Le premier ordre, comprenant les acides à quatre équivalents d'oxygène, ne renferme que des *acides monobasiques;* le second est constitué par des *acides bibasiques* à huit équivalents d'oxygène; le troisième comprenant des *acides tribasiques*, etc.

PREMIER ORDRE.

ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE, A QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides dérivent régulièrement des alcools monoatomiques :

$$C^{2p}H^{2n+2}O^2 + 2\,O^2 = H^2O^2 + C^{2p}H^{2n}O^4.$$

En se combinant avec les autres corps, ils donnent naissance aux dérivés suivants :

1° Une série de *sels monobasiques* avec les métaux ou les oxydes métalliques :

Acide formique.................................. $C^2H^2O^4$
Formiates.. C^2HMO^4.

2° Un *éther* formé à équivalents égaux et occupant le même volume gazeux que l'alcool et l'acide générateur pris séparément :

Éther méthylacétique........................ $C^2H^2(C^4H^4O^4)$.

3° Un *chlorure acide* occupant le même volume gazeux que l'acide générateur :

Acide acétique..................... $C^4H^4O^4 = C^4H^2O^2(H^2O^2)$.
Chlorure acétique.................. $C^4H^3ClO^2 = C^4H^2O^2(HCl)$.

4° Un *anhydride* dans lequel le carbone est deux fois plus condensé, sous forme gazeuse, que dans l'acide lui-même :

Anhydride acétique................. $C^8H^6O^6 = C^4H^2O^2(C^4H^4O^4)$.

5° Des *anhydrides mixtes*, résultant de l'union de deux acides différents, avec élimination d'une molécule d'eau :

Anhydride acéto-valérianique............... $C^4H^2O^2(C^{10}H^{10}O^4)$.

6° Un *amide*, représentant un sel ammoniacal, moins de l'eau :

Acétamide.................... $C^4H^5AzO^2 = C^4H^2O^2(AzH^3)$.

Par décomposition, les acides simples à quatre équivalents d'oxygène donnent naissance :

1° A un *carbure d'hydrogène*, avec perte d'acide carbonique sous l'influence des alcalis :

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

2° A un *acétone*, formé de deux molécules d'acide, avec séparation d'eau et d'acide carbonique :

Acétone ...... $C^6H^6O^2 = 2\,C^4H^4O^4 - C^2O^4 - H^2O^2$.

De même qu'il existe des anhydrides mixtes, de même aussi il existe des *acétones mixtes*, dérivés de deux acides distincts.

Comme pour les alcools générateurs, le premier ordre des acides monobasiques est divisé en *familles*, suivant le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. On retrouve d'ailleurs dans ces acides, à partir du quatrième terme, des isoméries qui correspondent à celles des alcools dont ils dérivent :

I. — Première famille : $C^{2n}H^{2n}O^4$.

(*Acides gras.*)

Acide formique	$C^2H^2O^4$.
— acétique	$C^4H^4O^4$.
— propionique	$C^6H^6O^4$.
— butyrique et 1 isomère	$C^8H^8O^4$.
— valérique et 4 isomères	$C^{10}H^{10}O^4$.
— caproïque ou hexylique et 6 isomères	$C^{12}H^{12}O^4$.
— œnanthylique ou heptylique et 6 isomères	$C^{14}H^{14}O^4$.
— caprylique ou octylique et 4 isomères	$C^{16}H^{16}O^4$.
— pélargonique ou nonylique et 3 isomères	$C^{18}H^{18}O^4$.
— caprique ou décylique	$C^{20}H^{20}O^4$.
— undécylique et 2 isomères	$C^{22}H^{22}O^4$.
— laurique et 2 isomères	$C^{24}H^{24}O^4$.
— coccinique	$C^{26}H^{26}O^4$.
— myristique et 1 isomère	$C^{28}H^{28}O^4$.
— isocétique et 2 isomères	$C^{30}H^{30}O^4$.
— palmitique et 1 isomère	$C^{32}H^{32}O^4$.
— heptadécylique	$C^{34}H^{34}O^4$.
— stéarique et 2 isomères	$C^{36}H^{36}O^4$.
— arachique	$C^{40}H^{40}O^4$.
— médullique	$C^{42}H^{42}O^4$.
— bénique	$C^{44}H^{44}O^4$.
— Gingkoïque et 3 isomères	$C^{48}H^{48}O^4$.
— hyénique	$C^{50}H^{50}O^4$.
— cérotique	$C^{54}H^{54}O^4$.
— mélissique	$C^{60}H^{60}O^4$.
— dicétylacétique	$C^{68}H^{68}O^4$.
— théobromique	$C^{128}H^{128}O^4$.

II. — Deuxième famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

(*Acides non saturés.*)

Acide acrylique	$C^6H^4O^4$.
— crotonique	$C^8H^6O^4$.
— angélique	$C^{10}H^8O^4$.
— pyrotérébique	$C^{12}H^{10}O^4$.
....	
— campholique	$C^{20}H^{18}O^4$.
....	
— hypogéique	$C^{32}H^{30}O^4$.
— oléique	$C^{36}H^{34}O^4$.
....	
— érucique	$C^{44}H^{42}O^4$, etc.

Traités par l'hydrogène naissant, ces acides incomplets, qui ont parfois des isomères, fixent une molécule d'hydrogène et se transforment en acides de la première famille.

$$C^6H^4O^4 + H^2 = C^6H^6O^4.$$

III. — Troisième famille : $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Acide propargylique	$C^6H^2O^4$.
— tétrolique	$C^8H^4O^4$.
....	
— sorbique	$C^{12}H^8O^4$.
....	
— campholique	$C^{20}H^{16}O^4$.
....	
— linoléique	$C^{32}H^{28}O^4$, etc.

IV. — Quatrième famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^4$.

V. — Cinquième famille : $C^{2n}H^{2n-}O^4$.

(*Acides aromatiques.*)

Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4$.
— toluique et isomères	$C^{16}H^8O^4$.
— mésitylénique et isomères	$C^{18}H^{10}O^4$.
— cuminique et isomères	$C^{20}H^{12}O^4$.
— homocuminique	$C^{22}H^{14}O^4$, etc.

VI. — Sixième famille : $C^{24}H^{2n-10}O^4$.

Acide cinnamique	$C^{18}H^8O^4$.
....	
— pimarique, pinique, sylvique	$C^{40}H^{30}O^4$.

DEUXIÈME ORDRE.

ACIDES BIBASIQUES RENFERMANT 8 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides dérivent des alcools diatomiques.

A tout alcool diatomique normal :

$$C^{2n}H^{2p+2}O^4 = C^{2n}H^{2p-2}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

répond un acide bibasique simple :

$$C^{2n}H^{2p-2}(O^4)(O^4),$$

qui est susceptible d'engendrer :

1° Deux séries de *sels normaux :* les uns *neutres*, contenant deux équivalents d'un même métal ou de métaux différents; les autres *acides*, ne renfermant qu'un seul équivalent de métal.

Ainsi, avec l'acide oxalique on a :

Acide oxalique	$C^4H^2O^8$,
Oxalates neutres	$C^4M^2O^8$.
— acides	C^4MHO^8.

2° Deux séries d'*éthers*. Les uns sont *neutres* et résultent de la combinaison de l'acide avec deux équivalents d'un même alcool ou de deux alcools différents; les autres, qui sont en même temps *acides monobasiques* et *éthers monoatomiques*, dérivent de l'union de l'acide bibasique avec un seul équivalent d'alcool :

Éther oxalique	$\left\{ \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\} C^4H^2O^8$
Acide éthyloxalique	$C^4H^4(C^4H^2O^8)$.

Le dérivé neutre occupe seulement la moitié du volume gazeux occupé par l'alcool générateur.

3° Deux séries d'*amides*, les uns *neutres* et les autres jouant le rôle d'*acides monobasiques*.

4° Un *anhydride* formé par simple déshydratation, contenant autant de carbone que l'alcool générateur :

Anhydride succinique	$C^8H^4O^6$.

5° Deux *dérivés pyrogénés :*

Un *acide monobasique*, par perte d'acide carbonique :

$$C^6H^4O^8 - C^2O^4 = C^4H^4O^4;$$

puis un *carbure d'hydrogène :*

$$C^6H^4O^8 - 2C^2O^4 = C^2H^4.$$

Règle générale, les acides bibasiques sont susceptibles d'éprouver toutes les réactions qui caractérisent les acides monobasiques, ces réactions étant prises une à une et deux à deux. Si

$$A + B - C$$

exprime l'une de ces réactions, et

$$A' + B' - C'$$

l'autre réaction, la formule

$$(A + B - C) + (A' + B' - C')$$

exprimera les réactions générales d'un acide bibasique.

L'ordre des acides bibasiques à fonction simple se subdivise en *familles*, suivant le rapport qui existe entre le carbure et l'hydrogène.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^8$.

(*Série oxalique.*)

Acide	oxalique	$C^4H^2O^8$.
—	malonique	$C^6H^4O^8$.
—	succinique	$C^8H^6O^8$.
—	pyrotartrique	$C^{10}H^8O^8$.
—	adipique	$C^{12}H^{10}O^8$.
—	pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$.
—	subérique	$C^{16}H^{14}O^8$.
—	anchoïque	$C^{18}H^{16}O^8$.
—	sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$.

Plusieurs isomères répondent aux formules précédentes, à partir de la troisième, peut-être même de la deuxième.

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-4}O^8$.

Acides	fumarique et maléique	$C^8H^4O^8$.
—	citraconique et isomères	$C^{10}H^6O^8$.
—	pyromucique et isomères	$C^{12}H^8O^8$.
—	camphorique et isomères	$C^{20}H^{16}O^8$.

TROISIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-6}O^8$.

Acide	acétylénodicarbonique	$C^8H^2O^8$.
—	aconique	$C^{10}H^4O^8$.
—	muconique	$C^{12}H^6O^8$.

QUATRIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^8$.

CINQUIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^8$,

(*Série aromatique.*)

Acide phalique et isomères	$C^{16}H^6O^8$.
— uvitique et isomères	$C^{18}H^8O^8$.
— cumidique et isomères	$C^{20}H^{10}O^8$.

TROISIÈME ORDRE.

ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE, RENFERMANT 12 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Ces acides dérivent des alcools triatomiques.

A tout alcool triatomique normal,

$$C^{2n}H^{2p+2}O^6 = C^{2n}H^{2p-4}(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2),$$

doit répondre un acide tribasique à fonction simple, ayant pour formule :

$$C^{2n}H^{2p-4}O^{12} = C^{2n}H^{2p-4}(O^4)(O^4)(O^4).$$

Ces acides possèdent la propriété de donner naissance à trois séries de sels normaux : *sels neutres tribasiques, sels monoacides bibasiques, sels biacides monobasiques.*

Avec l'acide carballylique, par exemple, on a les dérivés suivants, M étant un métal monoatomique :

Acide carballylique		$C^{12}H^8O^{12} = C^{12}H^5O^9.3\,HO.$
Sels	neutre	$C^{12}H^5M^3O^{12} = C^{12}H^5O^9.3\,MO.$
	bibasique	$C^{12}H^6M^2O^{12} = C^{12}H^5O^9.2\,MO.HO.$
	monobasique	$C^{12}H^7M^2O^{12} = C^{12}H^5O^9MO.2\,HO.$

Un acide tribasique engendre aussi trois séries d'éthers, de chlorures acides, d'amides, etc.

Lorsqu'on lui enlève une molécule d'acide carbonique, il donne un acide bibasique :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} = C^2O^4 + C^{2n-2}H^{2p}O^8.$$

S'il perd deux molécules d'acide carbonique, on obtient un acide monobasique :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} = 2\,C^2O^4 + C^{2n-4}H^{2p}O^4.$$

En enlevant tout l'oxygène à l'état d'acide carbonique, il reste un carbure d'hydrogène :

$$C^{2n}H^{2p}O^{12} - 3C^{2}O^{4} = C^{2n-6}H^{2p}.$$

D'une manière générale, il reproduit une, deux et trois fois toutes les réactions d'un acide monobasique, prises une à une, deux à deux, trois à trois ; ce qu'on peut exprimer par la formule suivante :

$$(A + B - C) + (A' + B' - C') + (A'' + B'' - C'').$$

Les uns appartiennent à la série grasse, les autres à la série aromatique, tels que les suivants :

Série grasse.

Acide éthényltricarbonique........................... $C^{10}H^{6}O^{12}$.
— tricarballylique................................. $C^{12}H^{8}O^{12}$.
— aconitique....................................... $C^{12}H^{6}O^{12}$.

Série aromatique.

Acide trimésique.................................. }
— hémimellique..................................... } $C^{18}H^{6}O^{12}$.
— trimellique...................................... }

QUATRIÈME, CINQUIÈME ET SIXIÈME ORDRES.

ACIDES POLYBASIQUES A FONCTION SIMPLE, CONTENANT 16, 20 ET 24 ÉQUIVALENTS DE CARBONE.

Il existe encore des acides organiques possédant une basicité plus élevée que les acides précédents.

Ils jouissent des propriétés générales appartenant aux acides bibasiques et tribasiques.

Voici les plus importants :

Acides tétrabasiques.

Acide pyromellique.................................. }
— prehnitique....................................... } $C^{20}H^{6}O^{16}$.
— mellophanique..................................... }

Acide pentabasique.

Acide benzino-pentacarbonique....................... $C^{20}H^{6}O^{20}$.

Acides hexabasiques.

Acide mellique...................................... $C^{24}H^{6}O^{24}$.
— hydromellique..................................... $C^{24}H^{12}O^{24}$.

DEUXIÈME CLASSE

ACIDES A FONCTION COMPLEXE

Un alcool polyatomique pouvant éprouver plusieurs fois les réactions d'un alcool monoatomique, ou plusieurs réactions simultanées, peut donner naissance à des dérivés qui possèdent plusieurs fonctions différentes, ces fonctions pouvant entrer en jeu indépendamment l'une de l'autre.

L'alcool éthylique, par exemple, ne donne par oxydation qu'un seul acide monobasique, l'acide acétique, dépourvu de toute fonction alcoolique. Supposons maintenant, par hypothèse, un corps formé par la réunion de deux molécules d'alcool,

$$\left\{ \begin{matrix} C^4H^6O^2 \\ C^4H^6O^2 \end{matrix} \right. \text{ ou } \left\{ \begin{matrix} C^4H^4(H^2O^2) \\ C^4H^4(H^2O^2) \end{matrix} \right.$$

on pourra modifier par oxydation la première molécule, ce qui engendre un acide monobasique, mais le dérivé sera encore un alcool monoatomique. Remplace-t-on maintenant la deuxième molécule d'eau par un égal volume d'oxygène, on obtiendra un acide bibasique dépourvu de toute propriété alcoolique. Ainsi, au moyen des alcools diatomiques, on pourra obtenir des corps doués de deux fonctions à la fois : un *acide-alcool*, un *acide-éther*, un *acide-aldéhyde*, etc. S'agit-il d'un alcool triatomique, on aura la possibilité de préparer des corps possédant trois fonctions superposées, etc.

On connaît en effet :

1° Des *acides-alcools*, comme l'acide glycolique;

2° Des *acides-alcalis*, comme le glycocolle ou sucre de gélatine :

$$C^4H^5AzO^4 = C^4H^2(AzH^3)(O^4);$$

3° Des *acides-éthers*, des *acides-phénols*, des *acides-aldéhydes*.

Plusieurs de ces corps ont déjà été décrits dans d'autres parties de l'*Encyclopédie*. On ne s'occupera ici que des acides à fonction complexe qui rentrent dans les quatre ordres suivants :

Premier ordre : *Acides-alcools.*
Deuxième ordre : *Acides-phénols.*
Troisième ordre : *Acides-éthers.*
Quatrième ordre : *Acides-aldéhydes.*

Les *acides-alcools* résultent de la substitution dans un alcool polyatomique d'une partie des éléments de l'eau par un égal volume d'oxygène, H^2O^2 étant remplacé dans la molécule par O^4.

Soit la glycérine, alcool triatomique :

$$C^6H^8O^6 = C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (H^2O^2).$$

Elle engendrera d'abord par oxydation un corps

$$C^6H^2 (H^2O^2) (H^2O^2) (O^4)$$

qui est un acide monobasique et un alcool diatomique. C'est l'acide glycérique.

Le deuxième acide-alcool aura pour formule :

$$C^6H^2 (H^2O^2) (O^4) (O^4),$$

composé qui sera à la fois un acide bibasique et un alcool monoatomique.

Les *acides-phénols* dériveront semblablement d'un *alcool-phénol*, par une substitution du même genre.

Tel est l'acide salicylique,

$$C^{14}H^4 \underline{(H^2O^2)} (O^4),$$

qui résulte de l'oxydation d'un phénol-alcool, l'alcool salicylique :

$$C^{14}H^4 \underline{(H^2O^2)} (H^2O^2).$$

Les *acides-aldéhydes* seront le résultat de deux réactions différentes effectuées sur un alcool polyatomique, dont la première, H^2O^2, sera remplacée par O^4, tandis que la deuxième molécule d'eau perdra deux équivalents d'hydrogène; s'il s'agit d'un alcool diatomique, la fonction alcool aura complètement disparu.

Tel est le cas de l'*acide glyoxylique*,

$$C^4H^2O^6 = C^4H^2 (O^4) (O^2[-]),$$

dérivé du glycol ordinaire :

$$C^4H^6O^4 = C^4H^2 (H^2O^2) (H^2O^2).$$

Avec un alcool triatomique, on conçoit qu'on puisse obtenir un corps qui soit à la fois acide, aldéhyde et alcool monoatomique, etc.

Les *acides-éthers* seront engendrés par des réactions analogues :

1° On peut les former aux dépens d'un acide-alcool par l'union de ce dernier avec un acide ou un alcool, les éléments de l'eau de la fonction alcool étant remplacés par un acide.

Par exemple, l'acide lactique,

$$C^6H^6O^6 = C^6H^4 (H^2O^2) (O^4),$$

qui est un acide-alcool, donnera avec l'acide acétique un composé à la fois acide et éther, l'acide acétolactique :

$$C^6H^4(C^4H^4O^4)(O^4).$$

De même, l'acide éthylglycolique résultera de l'union de l'acide glycolique avec l'alcool ordinaire :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4) + C^4H^6O^2 = H^2O^2 + C^4H^2(C^4H^6O^2)(O^4).$$

C'est donc à la fois un acide monobasique et un éther mixte.

2° Ils prennent naissance par la saturation partielle des acides polybasiques avec les alcools qu'ils éthérifient. L'acide oxalique, par exemple, fournit un éther neutre :

$$\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}(C^4H^2O^8),$$

que la potasse alcoolique, en proportion équivalente, transforme en éthyloxalate de potassium :

$$C^4H^4(C^4HKO^8).$$

En décomposant le sel de baryum correspondant par l'acide sulfurique dilué, on obtient l'*acide éthyloxalique* ou *oxalovinique :*

$$C^4H^4(C^4H^2O^8),$$

acide monobasique analogue à l'acide éthylsulfurique.

3° Les *acides-éthers* sont parfois obtenus au moyen des *acides-phénols*, dérivant eux-mêmes des alcools-phénols, lorsque ces acides-phénols sont éthérifiés en vertu de leur fonction phénolique.

Les ordres des acides à fonctions mixtes sont d'abord divisés en *sections* d'après la basicité ; les sections se subdivisent en *groupes*, d'après le nombre des fonctions auxiliaires ; ces groupes sont partagés en *familles*, suivant le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Observons enfin qu'il peut exister plusieurs acides isomères de même fonction, isoméries qui sont la conséquence de celles des alcools polyatomiques générateurs.

PREMIER ORDRE.

ACIDES-ALCOOLS.

PREMIÈRE SECTION. — ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

I. — Première famille : ($C^{2n}H^{2n}O^6 = C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)(O^4)$).

Acide carbonique (Sels de l')	$C^2H^2O^6$.
— glycolique ou oxyacétique	$C^4H^4O^6$.
— lactique et isomères	$C^6H^6O^2$.
— oxybutyrique et isomères	$C^8H^8O^6$.
— oxyvalérique et isomères	$C^{10}H^{10}O^6$.
— oxycaproïque et isomères	$C^{12}H^{12}O^6$, etc.

On étudie ordinairement l'acide carbonique en chimie minérale. C'est un anbydride qui dérive d'un acide supposé hydraté $C^2O^4 . 2HO$, jouant le rôle d'un acide bibasique. Comme il fournit deux éthers, l'éther carbonique neutre et l'acide éthylcarbonique, on peut considérer l'acide carbonique comme un acide-alcool : l'éther carbonique neutre sera à la fois un éther composé et un éther mixte ; les éthylcarbonates seront des éthers composés, en même temps que des alcoolates alcalins.

II. — Deuxième famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^6 = C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(O^4)$.

III. — Quatrième famille : $C^{2n}H^{2n-6}O^6 = C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)(O^4)$.

Acide pyromucique	$C^{10}H^4O^6$.
— pyroméconique	$C^{10}H^4O^6$.

IV. — Cinquième famille : $C^{2n}H^{2n-8}O^6 = C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2)(O^4)$.

(*Série aromatique.*)

Acides phénylglycolique et oxyméthylbenzoïques	$C^{16}H^8O^6$.
— tropique, phényllactiques et isomères	$C^{18}H^{10}O^6$.
— oxypropylbenzoïque et isomères	$C^{20}H^{12}O^6$.

V. — Sixième famille : $C^{2n}H^{2n-10}O^6 = C^{2n}H^{2n-12}(H^2O^2)(O^4)$.

Acide phényloxycrotonique	$C^{20}H^{10}O^6$.

VI. — Neuvième famille : $C^{2n}H^{2n-16}O^6 = C^{2n}H^{2n-18}(H^2O^2)(O^4)$.

Acide diphénylglycolique et isomères	$C^{28}H^{12}O^6$.

DEUXIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

Ils dérivent des alcools triatomiques par la substitution des éléments d'une molécule d'eau à un égal volume d'oxygène. Ils jouissent d'ailleurs des mêmes propriétés générales que les acides précédents, à cela près qu'ils jouent deux fois le rôle d'alcool ; à ce titre, ils peuvent engendrer, par une oxydation analogue à la précédente : un deuxième acide qui sera bibasique et monoalcoolique ; un troisième acide qui sera un acide simple tribasique.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n}O^{8} = C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$.

Acide glycérique.............................. $C^6H^6O^8$.

TROISIÈME GROUPE.

ACIDES ALCOLS MONOBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES.

Ils dérivent des alcools tétratomiques.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n}O^{10} = C^{2n}H^{2n-6}(H^2O^2)^3(O^4)$.

Acide érythroglucique.......................... $C^8H^8O^{10}$.

QUATRIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES.

Ils dérivent des alcools pentatomiques.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n}O^{12} = C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)^4(O^4)$.

Acides sacchariniques...................... ..... $C^{12}H^{12}O^{12}$.

CINQUIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS MONOBASIQUES ET PENTALCOOLIQUES.

Ces acides dérivent des alcools hexatomiques.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n}O^{14} = C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2)^5(O^4)$.

Les acides gluconique, mannitique, lactonique, ainsi que leurs isomères, rentrent dans ce cinquième groupe.

DEUXIÈME SECTION. — ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

I. — Première famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^{10} = C^{2n}H^{2n-4}(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.

Acide tartronique.............................. $C^6H^4O^{10}$.
— malique et isomères...................... $C^8H^6O^{10}$.
— oxypyrotartrique et isomères.............. $C^{10}H^8O^{10}$.
— adipimalique et isomères.................. $C^{12}H^{10}O^{10}$.
— diatérébique et isomères.................. $C^{14}H^{12}O^{10}$.
— subérimalique............................. $C^{16}H^{14}O^{10}$.

II. — Deuxième famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^{10} = C^{2n}H^{2n-6}(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.

Acide oxymaléique.............................. $C^8H^4O^{10}$.
— oxyitaconique et isomères................. $C^{10}H^6O^{10}$.

Tous ces acides dérivent des alcools triatomiques.

DEUXIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

Ils dérivent des alcools tétratomiques.

I. — Première famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^{12} = C^{2n}H^{2n-6}(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$.

Acide mésoxalique.............................. $C^6H^4O^{12}$.
— tartrique et isomères..................... $C^8H^6O^{12}$.
— itatartrique et citratartrique............ $C^{10}H^8O^{12}$.
— dioxyadipique et isomères................. $C^{12}H^{10}O^{12}$.

II. — Deuxième famille : $C^{2n}H^{2n-4}O^{12} = C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$.

Acide dioxymaléique............................ $C^8H^4O^{12}$.

TROISIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET TRIALCOOLIQUES.

Famille : $C^{2n}H^{2n-2}O^{14} = C^{2n}H^{2n-8}(H^2O^2)^3(O^4)O^4)$.

Acide aposorbique.............................. $C^{10}H^8O^{14}$.
— saccharonique et isomères................. $C^{12}H^{10}O^{14}$.

Les acides de ce groupe dérivent des alcools pentatomiques.

QUATRIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS BIBASIQUES ET TÉTRALCOOLIQUES.

Ils dérivent des alcools hexatomiques.

FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-2}O^{16} = C^{2n}H^{2n-10}(H^2O^2)^4(O^4)^2$.

Acide dioxytartrique .... $C^8H^6O^{16}$.
— saccharique, mucique .... $C^{12}H^{10}O^{16}$.

TROISIÈME SECTION. — ACIDES-ALCOOLS TRIBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS TRIBASIQUES ET MONOALCOOLIQUES.

Ces acides, qui dérivent des alcools tétratomiques, appartiennent à des familles diverses, ayant pour formule générale :

$$C^{2n}H^{2p}O^{14}.$$

Le plus important est l'acide citrique $C^{12}H^8O^{14}$. On y range aussi l'acide méconique $C^{14}H^4O^{14}$.

DEUXIÈME GROUPE.

ACIDES-ALCOOLS TRIBASIQUES ET DIALCOOLIQUES.

Acide disoxalique .... $C^{10}H^6O^{16}$.

DEUXIÈME ORDRE.

ACIDES-PHÉNOLS.

Ils dérivent par oxydation des alcools-phénols, comme les acides-alcools dérivent des alcools polyatomiques.

PREMIÈRE SECTION. — ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^{6}$.

Acides oxybenzoïques.............................. $C^{14}H^{6}O^{6}$.
— oxytoluiques et 8 isomères.................. $C^{16}H^{8}O^{6}$.
— oxyphénalacétiques........................ $C^{16}H^{8}O^{6}$.
— oxymésityléniques, hydrocoumariques, phlorétiniques et isomères.................... $C^{18}H^{10}O^{6}$.
— oxycuminiques et isomères................. $C^{20}H^{12}O^{6}$.
— thymotique et carvacrotique................ $C^{22}H^{14}O^{6}$.

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^{6}$.

Acides coumarique (ortho et para)................. $C^{18}H^{8}O^{6}$.

....

QUATRIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-14}O^{6}$.

Acide oxynaphtoïque.............................. $C^{22}H^{8}O^{6}$.

DEUXIÈME GROUPE.

ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET DIPHÉNOLIQUES.

PREMIÈRE FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^{8}$.

Acides dioxybenzoïques et 7 isomères.............. $C^{14}H^{6}O^{8}$.
— orsellique et homodioxybenzoïques.......... $C^{16}H^{8}O^{8}$.
— évernique, ombellique et hydrocaféique...... $C^{18}H^{10}O^{8}$.

DEUXIÈME FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$.

Acides caféique, ombelliféronique et oxycoumarique. $C^{18}H^{8}O^{8}$.
— homocaféique et isomères.................. $C^{20}H^{10}O^{8}$.

....

— santoninique et isomères................... $C^{30}H^{20}O^{8}$.

TROISIÈME GROUPE.

ACIDES-PHÉNOLS MONOBASIQUES ET TRIPHÉNOLIQUES.

FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-8}O^{10}$.

Acides gallique, pyrogallocarbonique et isomères.... $C^{14}H^{6}O^{10}$.

DEUXIÈME SECTION. — ACIDES-PHÉNOLS BIBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-PHÉNOLS BIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-10}O^{10}$.

Acides-phénols dicarboniques (5 isomères).......... $C^{16}H^6O^{10}$.
— oxyuvitiques et isomères.................... $C^{18}H^8O^{10}$.

TROISIÈME SECTION. — ACIDES-PHÉNOLS TRIBASIQUES.

PREMIER GROUPE.

ACIDES-PHÉNOLS TRIBASIQUES ET MONOPHÉNOLIQUES.

FAMILLE : $C^{2n}H^{2n-12}O^{14}$.

Acide-phénol tricarbonique......................... $C^{18}H^6O^{14}$.

On conçoit que les phénols-alcools d'atomicités élevées puissent donner naissance à de nombreux dérivés, analogues aux précédents et pourront même cumuler avec leurs molécules les trois fonctions suivantes : alcool, phénol et acide.

TROISIÈME ORDRE.

ACIDES-ÉTHERS.

Ils résultent de l'éthérification des acides-alcools et des acides-phénols, fonctionnant comme alcool ou comme phénol ; en d'autres termes, dans ces dérivés, des acides ont remplacé les éléments de l'eau dans la molécule génératrice. Dans les termes d'atomicité élevée, il est évident qu'on doit rencontrer des composés très compliqués, remplissant à la fois les fonctions d'alcool, de phénol, d'acide et d'éther. Comme le nombre de ces corps peut varier à l'infini, on citera ceux qui sont connus à propos des acides à fonction mixte dont ils dérivent, à moins toutefois que leur description n'ait été faite dans d'autres parties de l'*Encyclopédie*.

QUATRIÈME ORDRE.

ACIDES-ALDÉHYDES.

Ils dérivent par perte d'hydrogène des acides-alcools ; ils reproduisent d'ailleurs ces derniers par fixation des éléments de l'eau.

On les divise en trois sections :

1° Les *acides-aldéhydes proprement dits.*

Tel est le cas de l'acide pyruvique, $C^6H^4O^6$, qui fixe une molécule d'hydrogène pour se transformer en acide lactique :

$$C^6H^4O^6 + H^2 = C^6H^6O^6.$$

En fixant de l'oxygène, il se transforme en acide bibasique :

$$C^6H^4O^6 + O^2 = C^6H^4O^8.$$

2° Les *acides-acétones proprement dits.*

Exemple : l'acide diacétique, $C^8H^6O^6$:

$$C^8H^6O^6 = C^6H^6(O^2)(O^4).$$

Ce composé remarquable est isomérique avec l'acide acétique anhydre, mais il possède une composition bien différente.

Il est le type de nombreux composés analogues. Sa propriété caractéristique est de se dédoubler en acide carbonique et en acétone :

$$C^8H^6O^6 = C^2O^4 + C^6H^6O^2.$$

3° Les *acides-aldéhydes et les acides-acétones à fonction complexe.*

Exemples : les acides opianique et santoninique; le premier est un acide-aldéhyde-éther, le second est un acide-alcool-acétone.

En résumé, les acides-aldéhydes comprennent les trois sections suivantes :

PREMIÈRE SECTION.

ACIDES-ALDÉHYDES PROPREMENT DITS.

Acides glyoxylique	$C^4H^2O^6$.
— pyruvique	$C^6H^4O^6$.
— camphocarbonique	$C^{22}H^{16}O^6$.
Acides benzoylbenzoïques	$C^{28}H^{10}O^6$.
— toluylbenzoïques	$C^{30}H^{12}O^6$, etc.

DEUXIÈME SECTION.

ACIDES-ACÉTONES PROPREMENT DITS.

Acide carbacétoxylique	$C^6H^4O^6$.
— acétylacétique	$C^8H^6O^6$.
Acides acétylpropioniques et isomères	$C^{10}H^8O^6$.
— acétylbutyriques et isomères	$C^{12}H^{10}O^6$.
Acide acétylacrylique	$C^{10}H^6O^6$.
— propylacrylique	$C^{12}H^{10}O^6$.

Ces corps sont encore appelés *acides-kétones.*

TROISIÈME SECTION.

ACIDES-ALDÉHYDES ET ACIDES-ACÉTONES A FONCTION COMPLEXE.

Acides aldéhydoxybenzoïques...................... $C^{16}H^{6}O^{8}$.

....

Acide noropianique............................... $C^{16}H^{6}O^{10}$.

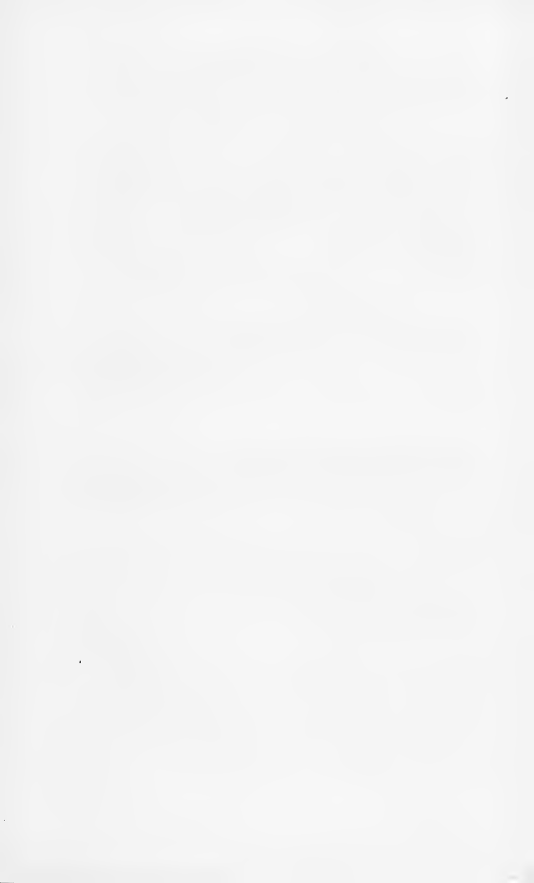
....

Acide aldéhydométhylprotocatéchique............... $C^{18}H^{8}O^{10}$.

....

Acide opianique.................................. $C^{20}H^{10}O^{10}$, etc.

D'après les principes sur lesquels repose cette classification, on voit qu'il sera facile de classer un acide nouveau et de le faire rentrer dans l'une des sections précédentes. Il suffit pour cela de connaître son générateur, alcool, phénol, etc., et de déterminer exactement, s'il s'agit d'un acide complexe, quelles sont les fonctions qui se sont accumulées dans la molécule.



PREMIÈRE PARTIE

ACIDES A FONCTIONS SIMPLES

PREMIER ORDRE

ACIDES MONOBASIQUES A QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

ACIDES GRAS.

GÉNÉRALITÉS.

Les *acides gras* sont des acides monobasiques à quatre équivalents d'oxygène, dérivant régulièrement par oxydation des alcools qui répondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

La plupart d'entre eux existent dans la nature, soit à l'état libre, comme l'acide formique dans la fourmi, l'acide isovalérianique dans la valériane ; soit à l'état d'éthers, comme dans les corps gras neutres d'origine végétale ou animale ; d'où le nom d'*acides gras* sous lequel on les désigne le plus souvent. On dit aussi qu'ils sont *saturés*, car de tous les acides à quatre équivalents d'oxygène, ce sont les plus riches en hydrogène.

FORMATION. — DÉCOMPOSITION.

Les acides gras prennent naissance dans des circonstances très variées :

1° En oxydant régulièrement, à l'aide de l'acide chromique, par exemple, les alcools primaires $C^{2n}H^{2n+2}O^2$:

$$C^{10}H^{12}O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^{10}H^{10}O^4 ;$$

ou encore les *aldéhydes* correspondants (Döbereiner, Liebig et Woehler) :

$$C^{10}H^{10}O^2 + O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Dans la théorie atomique, on admet que le groupe CH^2OH est transformé par oxydation en $CO.OH$. Ainsi, avec l'acide acétique $C^2H^4O^2$, on a :

$$CH^3.CH^2.OH + O^2 = H^2O + CH^3.CO^2H.$$

2° Lorsqu'on oxyde, en présence de l'eau, les carbures acétyléniques $C^{2n}H^{2n-2}$ (Berthelot) :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4;$$

ou encore par l'intermédiaire d'un composé chloré :

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4H^2Cl^2.$$
$$C^4H^2Cl^2 + 3\,KHO^2 = C^4H^3KO^4 + 2\,KCl + H^2O^2.$$

3° Dans l'oxydation des carbures éthyléniques, qui se changent d'abord en aldéhydes, puis en acides, sous l'influence de l'acide chromique (Berthelot) :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$
$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Pour les carbures éthyléniques à équivalents élevés, l'oxydation doit être très ménagée ; autrement, on provoque des oxydations trop profondes et l'on n'observe que la formation d'acides gras inférieurs. C'est ainsi qu'en oxydant l'amylène liquide, vers 25-30 degrés, avec une solution moyennement concentrée d'acide chromique, on n'obtient guère que de l'acide acétique ; mais en opérant sur *une solution aqueuse* d'amylène, M. Berthelot a obtenu la série suivante :

Acide valérianique	$C^{10}H^{10}O^4$	36
— butyrique	$C^8H^8O^4$	16
— propionique	$C^6H^6O^4$	17
— acétique	$C^4H^4O^4$	28
— formique	$C^2H^2O^4$	3
		100

4° Lorsqu'on oxyde par l'acide chromique ou le permanganate de potassium les carbures forméniques (Berthelot) :

$$C^{12}H^{14} + 3\,O^2 = H^2O^2 + C^{12}H^{12}O^4;$$

ou encore, indirectement, par l'intermédiaire d'un composé chloré (Dumas) :

$$C^2HCl^3 + 4\,KHO^2 = 3\,KCl + 2\,H^2O^2 + C^2HKO^4.$$

5° En fixant de l'hydrogène sur les acides à quatre équivalents d'oxygène non saturés (Linnemann) :

$$C^8H^6O^4 + H^2 = C^8H^8O^4.$$

6° En réduisant les acides bibasiques par l'acide iodhydrique (Berthelot) :

$$C^8H^6O^8 + 3\,H^2 = 2\,H^2O^2 + C^8H^8O^4.$$

7° Lorsqu'on hydrate, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les carbures forméniques nitrés (Meyer) :

$$C^4H^5(AzO^4) + H^2O^2 = AzH^3O^2 + C^4H^4O^4.$$

8° Par réduction des acides-alcools qui renferment deux équivalents d'oxygène en plus :

$$C^6H^6O^6 + H^2 = H^2O^2 + C^6H^6O^4.$$

9° En combinant les éléments de l'acide carbonique avec un carbure d'hydrogène au moyen d'un dérivé potassé (Wanklyn) :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4.$$

On peut se servir comme intermédiaire du chlorure d'aluminium (Friedel) ; ou faire réagir le sodium sur un dérivé chloré, en présence de l'acide carbonique (Kékulé).

On peut encore fixer les éléments de l'acide carbonique sur les carbures saturés par l'intermédiaire de l'oxychlorure de carbone. Ainsi, avec l'hydrure d'amyle, on obtient de l'acide caproïque :

$$C^{10}H^{12} + C^2O^2Cl^2 = HCl + C^{12}H^{11}ClO^2.$$
$$C^{12}H^{11}ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^{12}H^{12}O^4.$$

En dirigeant un courant d'oxychlorure de carbone et de gaz des marais dans une cornue chauffée à 120 degrés, Hartnitz-Harnitzki a pu réaliser la synthèse de l'acide acétique. La méthode paraît donc générale.

10° Par fixation des éléments de l'oxyde de carbone sur un alcool :

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

La réaction s'effectue au moyen d'un alcoolate alcalin et de l'oxyde de carbone libre, ou mieux en passant par un nitrile, sur lequel on fixe les éléments de l'eau (Dumas, Malaguti et Leblanc) :

$$C^4H^6O^2 + C^2AzH = H^2O^2 + C^6H^5Az.$$
$$C^6H^5Az + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^6H^6O^4.$$

En chauffant à 200 degrés l'oxyde de carbone libre ou la potasse humide, on obtient un formiate alcalin (Bertelot) :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

La réaction a-t-elle lieu en présence d'un mélange d'un sel et d'un alcoolate alcalin, on obtient un acide gras plus riche en carbone. Par exemple, en faisant réagir l'oxyde de carbone sur un mélange d'alcoolate méthylique, $C^2H^3NaO^2$, et d'acétate de sodium, on observe la formation d'acide propionique ; avec l'alcoolate éthylique et l'acétate de sodium, il y a production d'acide butyrique, d'un acide $C^{12}H^{12}O^4$, le tout accompagné d'acétones et d'acides non saturés (Geuther). Un mélange d'acétate de sodium et d'isomylate de sodium, chauffé à 180 degrés avec de l'oxyde de carbone en excès, engendre les acides formique, isovalérianique, isoœnanthylique, oxyéthénylisoœnanthylique, etc. (Poetsch).

11° En soumettant à la distillation certains acides à six équivalents d'oxygène, il y a formation d'un aldéhyde et d'un acide gras :

$$C^{16}H^{16}O^6 = C^4H^4O^2 + C^{12}H^{12}O^4;$$

ou encore en attaquant par la potasse les acides-kétones de la formule $C^{2n}H^{2n-2}O^6$:

$$C^{14}H^{12}O^6 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^6H^5KO^4 + C^4H^6O^2.$$

12° En chauffant graduellement certains acides bibasiques $C^{2n}H^{2n-2}O^8$:

$$C^8H^6O^8 = C^2O^4 + C^6H^6O^4.$$

Quelques-uns se décomposent de la même façon, lorsqu'on les expose au soleil, en présence de l'oxyde d'urane.

13° On observe la formation simultanée des acides gras homologues $C^{2n}H^{2n}O^4$, dans l'oxydation des acides gras à équivalents élevés (Laurent), comme les acides stéarique et palmitique.

14° Certaines essences naturelles fournissent des acides gras par oxydation. Avec le valérol, par exemple, on obtient par fusion avec la potasse caustique de l'acide valérianique (Gerhardt) :

$$C^{12}H^{10}O^2 + 3H^2O^2 = C^2O^4 + 3H^2 + C^{10}H^{10}O^4.$$

L'*essence d'ananas* est de l'éter butyrique ; l'*essence de pommes*, de l'éther amylacétique ; l'*essence de poires*, de l'éther amylvalérianique, etc.

15° Enfin, des acides gras prennent naissance dans l'électrolyse de certains acides à fonction complexe (Bourgoin).

Avec une solution concentrée d'acide tartrique libre, on a la réaction suivante :

$$C^8H^6O^{12} = \underbrace{(C^8H^4O^{10} + O^2)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}}.$$

Au pôle positif :

$$C^8H^4O^{10} + O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^4O^4$$

D'après leur mode normal de production, les acides gras présentent d'étroites relations avec les alcools et les carbures d'hydrogène correspondants. Aussi, par décomposition, peuvent-ils régénérer :

1° Les *carbures saturés*, $C^{2n}H^{2n+2}$, soit sous l'influence de l'acide iodhydrique, à une température de 180 degrés (Berthelot) :

$$C^4H^4O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^4H^6;$$

soit par distillation avec un hydrate alcalin (Mitscherlich, Persoz) :

$$C^4H^3KO^4 + KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^2H^4.$$

2° Les *alcools* $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, par réduction des acides anhydres avec l'amalgame de sodium (Linnemann) ;

3° Les *aldéhydes* correspondants, lorsqu'on distille un sel avec un formiate (Piria, Leimpricht) :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^4H^4O^2.$$

On peut aussi effectuer ces transformations par d'autres méthodes. Par exemple, on prépare le nitrile du sel ammoniacal; on réduit celui-ci par le zinc et l'acide sulfurique, ce qui fournit une base alcoolique, qu'on décompose par l'acide nitreux :

$$C^4H^3(AzH^4)O^4 - 2H^2O^2 = C^4H^3Az.$$
$$C^4H^3Az + 2H^2 = C^4H^7Az.$$
$$C^4H^7Az + AzHO^4 = H^2O^2 + H^2 + C^4H^6O^2.$$

On peut aussi, pour remonter à l'alcool générateur, attaquer l'acide, mélangé à son chlorure, par l'amalgame de sodium :

$$C^4H^3ClO^2 + 3C^4H^4O^4 + 4Na = NaCl + 3C^4H^3NaO^4 + C^4H^6O^2.$$

Lorsqu'on attaque les sels d'argent par l'iode, on peut obtenir un alcool plus pauvre en carbone que l'alcool générateur (Birnbaum). Chauffe-t-on l'acétate d'argent avec l'iode, il y a formation d'éther méthylacétique, lequel fournit par saponification l'alcool méthylique :

$$2C^4H^3AzO^4 + 2I = 2AzI + C^2O^4 + C^2H^2(C^4H^4O^4).$$
$$C^2H^2(C^4H^4O^4) + KHO^2 = C^4H^3KO + C^2H^4O^2.$$

Au contraire, on peut obtenir un alcool plus riche en carbone que l'acide générateur dans certaines conditions. Par exemple, dans la distillation de l'acétate de calcium, il y a formation d'acétone, corps que l'hydrogène naissant convertit en alcool isopropylique :

$$2C^4H^3CaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^6H^6O^2.$$
$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O.$$

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les acides gras les plus simples sont liquides, à la manière de l'eau, avec laquelle ils se mêlent en toute proportion. A mesure que l'équivalent augmente, cette solubilité diminue. Déjà l'acide butyrique ne se mêle plus à l'eau en toutes proportions ; l'acide valérianique est peu soluble ; l'acide caprique, à peine soluble; ceux qui renferment davantage de carbone sont insolubles dans l'eau. L'alcool est un meilleur dissolvant pour les acides qui ne renferment pas plus de trente équivalents de carbone ; à partir de l'acide palmitique, la solubilité diminue, à tel point qu'une solution alcoolique, saturée à chaud se prend en masse par le refroidissement. Même graduation pour l'éther · les premiers termes de la série sont très solubles dans ce véhicule, jusqu'à l'acide caprique; les termes suivants fournissent à chaud des solutés saturés, qui se séparent en partie à froid, tandis que les acides à équivalents très élevés, comme l'acide mélissique, sont à peine solubles dans l'éther, même à chaud.

Les acides les plus simples sont très fluides, à la manière de l'eau ; l'acide butyrique, et surtout les homologues supérieurs, ont une consistance oléagineuse; les acides à équivalents élevés sont solides et constituent les acides gras proprement dits.

La fusibilité va en croissant de l'acide formique aux acides butyrique et valérianique, puis elle diminue; les acides gras solides à la température ordinaire étant d'autant moins fusibles que leur équivalent est plus élevé. Toutefois, les points de fusion des acides gras solides présentent des anomalies singulières qui ont été observées par Heintz. On a admis pour les expliquer que les acides gras peuvent se combiner entre eux pour former des composés analogues aux acides acétopropionique, acétobutyrique, etc.

En général, le point de fusion est abaissé, et, comme pour certains alliages, il peut tomber au-dessous de celui de l'acide le plus fusible. Voici, comme exemples, les résultats obtenus par Heintz avec les acides margarique, palmitique et myristique (le premier fond à 59°,8, le second, à 62 degrés et le troisième à 53°,8) :

Acide margarique.	Acide palmitique.	Point de fusion.	Caractères du mélange solide.	
90	10	58°,7 ...	Écailles cristallines.	
80	20	57°,6 ...	—	un peu en choux-fleurs.
70	30	56°,9 ...	—	—
60	40	56°,5 ...	—	—
50	50	56° ...	—	—
40	60	56° ...	—	—
30	70	57° ...	Aspect de fleurs aiguillées.	
20	80	58°,5 ...	Longues aiguilles.	
10	90	62°,2 ...	—	

Acide margarique.	Acide myristique.	Point de fusion.	Caractères de la matière solide.
—	—	—	—
90	10	57°,5...	Écailles cristallines confuses.
80	20	55°,5...	Cristaux indistincts.
70	30	53°,5...	Masse à peine cristalline, surface unie.
60	40	50°,5...	Masse amorphe, opaque.
50	50	46°,2...	—
40	60	45°,6...	Masse cristalline, granuleuse.
30	70	44°,7...	— plus gros grains.
20	80	48°,8...	— grains peu marqués.
10	90	51°,8...	Aiguilles concentriques, opaques, peu distinctes.

On voit, d'après ce tableau, que le point de fusion le plus bas se rencontre au voisinage d'un mélange à parties égales, et qu'il est situé à plusieurs degrés au-dessous du point de fusion de l'acide le plus fusible.

De l'ensemble de ses expériences, confirmées en partie par celles de Bouis, Heintz tire les conclusions suivantes :

1° En ajoutant à un acide gras de 4 à 10 fois moins d'un autre acide gras, on abaisse le point de fusion du mélange.

1° Lorsque les deux acides ne diffèrent que par (C^2H^2), le mélange le plus fusible qu'ils puissent former contient, sur 100 parties, 30 parties de l'acide dont l'équivalent est le plus élevé.

3° Lorsqu'ils diffèrent par 4 (C^2H^2), le mélange le plus fusible renferme 25 pour 100 de l'acide le plus carboné.

4° Si la différence est égale à 6 (C^2H^2), le mélange le plus fusible ne renferme plus que 20 pour 100 de l'acide le plus riche en carbone.

Ainsi, le produit le plus fusible s'obtient avec d'autant moins d'acide à équivalent élevé que les deux acides sont plus éloignés dans la série.

5° Que l'on prenne, d'une part, un mélange formé de 9 parties d'acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ et de 1 partie d'acide $C^{2n+2}H^{2n+2}O^4$, d'autre part un mélange contenant toujours 9 parties du premier acide sur 1 partie d'acide $C^{2n-2}H^{2n-2}O^4$, on obtiendra deux mélanges qui possèdent le même point de fusion.

6° Un mélange contenant un peu plus de 3 parties d'acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ et un peu moins de 7 parties d'acide $C^{2n-2}H^{2n-2}O^4$ possède le point de fusion de l'acide $C^{2n}H^{2n}O^4$.

7° Enfin, étant donné un mélange contenant deux acides gras qui ne diffèrent que par 2 (C^2H^2), on peut en abaisser le point de fusion en l'additionnant d'une petite quantité d'un acide dont l'équivalent est plus élevé que l'équivalent de l'un ou l'autre des acides constituants.

Suivant Bouis, pour deux corps gras ou acides gras fondus ensemble, il y a presque toujours solidification à la température du corps qui fond à la plus basse température ; en outre, il y a solidification à une température plus élevée, variant suivant les proportions mises en présence. Il en résulte qu'il est difficile d'établir le véritable point de solidification de quelques mélanges, car une certaine portion de la matière solidifiée reste répartie dans le même fluide qui, à son passage à l'état solide, occasionne le second point de station du thermomètre. Les mélanges des corps gras et des acides gras ne se comportent donc

pas exactement comme les alliages métalliques. On sait que dans ceux-ci, il y a un point fixe qui se produit toujours, quelles que soient les proportions des métaux, inférieur à celui du métal fondu à la plus basse température ; qu'il y a en outre un point très variable dans les alliages binaires, et qu'il y en a deux dans les mélanges ternaires.

Le point d'ébullition augmente assez régulièrement jusqu'à l'acide à vingt équivalents de carbone ; d'après H. Kopp, on observe une augmentation de 15 à 20 degrés entre deux acides homologues. C'est ainsi que l'acide formique bout à 104 degrés, l'acide acétique à 118 degrés, l'acide propionique à 141 degrés, l'acide butyrique normal à 163 degrés, l'acide valérianique normal à 185 degrés, etc.

Les premiers termes de la série distillent facilement, sans altération; au-dessus de 25 à 30 équivalents de carbone, il se manifeste une altération d'autant plus marquée que la molécule est plus compliquée; ainsi, l'acide palmitique, qui passe à la distillation vers 400 degrés, s'altère notablement sous la pression normale. Toutefois, dans le vide, la distillation s'effectue sans altération sensible. La vapeur d'eau favorise aussi la distillation, parce que la tension de vapeur des acides gras, dont l'équivalent n'est pas trop élevé, est sensible à la température de 100 degrés. Qnant aux acides gras proprement dits, on ne peut les distiller que dans la vapeur surchauffée, propriété qui est mise à profit dans l'industrie pour la préparation de l'acide stéarique, par exemple.

Tandis que le point d'ébullition monte graduellement avec l'équivalent, par contre, le poids spécifique s'abaisse graduellement.

A la vérité, cette détermination n'a pas toujours été faite par les expérimentateurs à la même température et les coefficients de dilatation, dont on aurait besoin pour ramener les chiffres à la même température ne sont pas connus. Néanmoins, avec cette rectification, les deux premières décimales du tableau suivant conserveraient certainement la valeur qui est indiquée dans la dernière colonne du tableau suivant :

ACIDES.	POIDS SPÉCIFIQUES.	TEMPÉRATURE.	OBSERVATEURS.	PREMIÈRES DÉCIMALES A 17°
Formique....	1,2453	»	»	»
Acétique.....	1,0531	17°	Oudemans.	1,05
Propionique..	0,9961	19°	Linnemann	0,99
Butyrique....	0,9580	14°	Id.	0,95
Valérianique..	0,9415	20°	Lieben et Rossi.	0,94
Caproïque....	0,9294	20°	Id.	0,93
Heptylique...	0,9212	24°	Franchimont.	0,92
Octylique	0,9139	20°	Zincke.	0,91
Nonylique....	0,9065	17°,5	Franchimont et Zincke.	0,90

Ces valeurs diminuent, non pas régulièrement, mais assez rapidement jusqu'à l'acide butyrique, puis lentement à mesure que l'équivalent s'élève. Il est

digne de remarque que cette diminution rapide a lieu seulement pour les premiers termes qui ne sont pas susceptibles d'isomérie.

Les acides gras libres s'électrolysent directement à la manière des acides minéraux, comme l'acide sulfurique (Bourgoin). Soit l'acide acétique $C^4H^5O^4$. On a pour l'action fondamentale du courant :

$$2C^4H^4O^4 = \underbrace{(C^8H^6O^6 + O^2)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Pôle N.}}.$$

Au pôle positif :

$$(C^8H^6O^6 + O^2) + H^2O^2 = 2C^4H^4O^4 + O^2.$$

Aussi, l'acide se concentre-t-il régulièrement au pôle positif. Toutefois, une très petite quantité des éléments de l'acide anhydre sont brûlés par l'oxygène, avec formation d'acide carbonique, mêlé à un peu d'oxyde de carbone :

$$C^8H^6O^6 + O^{16} = 4C^2O^4 + 3H^2O^2.$$

Pour que l'électrolyse s'effectue sans trop de difficulté, il faut étendre d'eau l'acide concentré ; c'est ainsi que l'acide acétique cristallisable résiste énergiquement à l'action du courant. L'acide formique, comme les formiates, se comporte exactement de la même manière que l'acide acétique et les acétates, à cela près que l'acide carbonique ne contient pas trace d'oxyde de carbone, alors que ce dernier corps apparaît dans l'électrolyse de presque tous les sels organiques : acétates, succinates, malates, tartrates, etc. (Bourgoin).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Les acides gras sont des acides monobasiques, puisqu'ils ne renferment qu'un seul équivalent d'hydrogène remplaçable par un métal. Toutefois, la plupart d'entre eux sont susceptibles d'engendrer des *sels basiques*. Tel est le cas du sous-acétate de plomb :

$$C^4H^3PbO^4 + nPbO.$$

De même, dans la saponification des acides gras proprement dits par la litharge, le savon de plomb contient une quantité d'oxyde de plomb plus considérable que celle qui est nécessaire pour la saturation.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution neutre et concentrée d'acétate de potassium, il se dépose sur l'électrode négative des cristaux déliquescents, fortement alcalins, ayant pour formule :

$$3C^4H^3KO^4 + KHO^2$$

(Bourgoin).

Réciproquement, il existe des *sels acides*, comme le diacétate de potassium de Melsens :

$$C^4H^3KO^4 + C^4H^4O^4,$$

corps que certains atomistes considèrent comme une combinaison moléculaire ; d'autres, comme un dérivé d'un acide diacétique, qui ne pourrait exister à l'état libre qu'à basse température.

Les acides gras se combinent directement à certains sels pour former ses combinaisons déliquescentes, peu stables. Avec le chlorure de calcium, on obtient des combinaisons cristallisables, décomposables par l'eau et par l'alcool (Lieben).

Toutes ces propriétés paraissent dues à l'existence d'hydrates, les acides, les bases, les sels jouant le rôle d'eau de cristallisation. Liebig a décrit un hydrate d'acide formique, $C^2H^2O^4 + H^2O^2$, bouillant à 106 degrés ; un hydrate d'acide acétique, $C^4H^4O^4 + H^2O^2$; Dumas et Stas ont signalé l'existence d'un hydrate valérianique, $C^{10}H^{10}O^4 + H^2O^2$. Tous ces corps sont peu stables et se dissocient à leur température d'ébullition, ce qui empêche de prouver leur existence par la détermination de leur densité de vapeur.

Salzer a établi sur la teneur en eau de cristallisation des sels quelques règles qui semblent venir à l'appui de cette manière de voir :

1° Quand un acide monobasique forme des sels acides, ceux-ci renferment moins d'eau de cristallisation que les sels neutres correspondants.

2° Les sels basiques renferment moins d'eau de cristallisation que les sels neutres.

3° Dans les sels d'un acide polybasique, le nombre des molécules d'eau de cristallisation croît avec la basicité, c'est-à-dire avec les équivalents d'hydrogène remplaçables par des métaux.

La chaleur de neutralisation de quelques acides gras a été déterminée par Berthelot, Louguinine, Gal et Werner. En comparant les valeurs obtenues, Louguinine admit que ces valeurs augmentaient avec le poids moléculaire, comme l'indique du reste le tableau suivant :

Chaleur de neutralisation des acides.	Cal.	Observateurs.
Formique	13,3	Berthelot.
Acétique	13,4	»
Propionique	14,3	»
Butyrique normal	14,4	Louguinine.
Isobutyrique	13,9	Gal et Werner.
Valérique (valériane)	14,4	Louguinine.
— (alcool amylique)	14,7	Louguinine.
Triméthylacétique	13,674	Gal et Werner.
Caproïque normal	14,689	Gal et Werner.
Isobuthylacétique	14,5	Gal et Werner.

En mettant de côté les acides isobutyrique et triméthylacétique, qui sont des acides secondaires et tertiaires, on voit que la chaleur de neutralisation des acides gras primaires varie entre 14,3 et 14,7 calories ; qu'elle augmente sensi-

blement avec le poids moléculaire; enfin, que les acides secondaires et tertiaires ont une chaleur de neutralisation inférieure à celle de leurs isomères normaux.

Les acides gras volatils sont loin de posséder la même énergie vis-à-vis des bases. Suivant M. Berthelot, l'acide qui est déplacé par tous les autres est l'acide propionique; puis vient l'acide butyrique ; l'acide valérianique déplace les deux précédents, mais il est chassé par l'acide acétique et de ce dernier par l'acide formique. Toutefois, Duclaux a fait remarquer que ces résultats ne sont qu'approximatifs et qu'il y a toujours quelque partage de la base entre les acides employés. On peut attribuer ce fait à la légère décomposition que chacun des sels de ces acides gras éprouve sous l'influence de l'eau pendant la distillation.

Quant au déplacement de l'acide acétique par l'acide formique, on peut l'expliquer très simplement par des considérations techniques, la chaleur de formation des formiates solides l'emportant, sans aucune exception, sur celles des acétates. C'est ainsi que le formiate de potassium, obtenu à partir de l'acide et de la base solides, dégage $25^{Cal},6$, et l'acétate $21^{Cal},8$ seulement; que le formiate de baryum dégage $18^{Cal},6$, alors que l'acétate de baryum ne dégage que $15^{Cal},2$, etc. Si l'on remarque, en outre, que la décomposition par l'eau des formiates alcalino-terreux et métalliques est à peine sensible, alors que celle des acétates est relativement beaucoup plus forte, on comprendra pourquoi l'acide formique déplace l'acide acétique (1).

Cahours et Demarçay ont examiné les produits qui prennent naissance, en présence de la vapeur d'eau, dans la distillation des acides gras bruts provenant de la saponification des graisses neutres par l'acide sulfurique surchauffé.

Cette distillation fournit à la fois des acides gras et des carbures d'hydrogène.

Les carbures qui passent au-dessous de 100 degrés, sous forme d'un liquide huileux, sont formés d'hydrures d'amyle, d'hexyle et d'heptyle ; au-dessus de 100 degrés et par distillation fractionnée, on isole de l'hydrure d'heptyle (96-98 degrés), de l'hydrure d'octyle (118-120 degrés), de l'hydrure de monyle (138-140 degrés), de l'hydrure de décyle (158-160 degrés), de l'hydrure d'undécyle (176-178 degrés); une petite quantité d'hydrure de duodécyle (vers 200 degrés) ; enfin vers 180 degrés, quelques grammes d'un carbure qui paraît être l'hydrure de cétyle, $C^{32}H^{34}$.

Quant aux acides, pour les débarrasser des carbures qui sont retenus avec une grande énergie, on les dissout dans une lessive de soude étendue, on fait bouillir jusqu'à ce que toute odeur de carbure ait disparu ; la solution concentrée est traitée par l'acide chlorhydrique, qui met les acides en liberté.

Par de nombreuses distillations fractionnées, on isole des produits bouillant à 164-165 degrés, 183-185 degrés, 202-204 degrés, 221-223 degrés, 239-241 degrés, constituant les acides butyrique, valérique, caproïque, œnanthylique et caprylique normaux. Il est probable qu'on y rencontre également, mais en petite quantité, des acides gras à équivalents plus élevés, comme les acides pélargonique et caprique ; enfin, on y constate la présence de l'acide sébacique et de son homologue inférieur (2).

(1) Berthelot, *Oxydation ménagée des carbures d'hydrogène* (*Soc. chim.*, t. XXIII, 197).
(2) Cahours et Demarçay, *Soc. chim.*, t. XXIV, 387; t. XXXIV, 480.

Les acides gras résistent énergiquement à l'action de l'air et même de l'ozone. Toutefois, d'après Gorup-Bezanez, en présence des alcalis, ils sont brûlés par l'ozone d'une manière lente et continue; lorsque la réaction est complète, on ne retrouve dans la solution que des acides formique et carbonique, avec les acides gras volatils.

Les acides gras solides sont attaqués très lentement dans les mêmes circonstances, même en présence d'un grand excès d'alcali. Il ne se forme pas d'acide gras inférieur, mais immédiatement de l'acide carbonique.

Les oxydants énergiques attaquent diversement les acides gras, soit en les brûlant complètement, soit en donnant des composés intermédiaires d'autant plus nombreux que l'équivalent est plus élevé. Bouilli avec l'acide azotique concentré, l'acide stéarique donne successivement des acides gras inférieurs, des acides bibasiques (subérique, pimélique, adipique, succinique). On obtient donc simultanément des acides répondant aux deux formules générales :

$$C^{2n}H^{2n}O^{4} \quad \text{et} \quad C^{2n}H^{2n-2}O^{8}.$$

Lorsqu'on oxyde les huiles siccatives ou non par du plomb précipité et du nitrate de manganèse, sels solubles dans les huiles, et qu'on saponifie ces dernières, on obtient les acides gras inférieurs: caprylique, caproïque, propionique, etc. (Livache). Contrairement aux assertions de Popoff, de Chapman et Thorps, les acides gras à équivalents peu élevés, propionique, butyrique, valérique, caproïque, etc., soumis à l'action d'un mélange de bichromate et d'acide sulfurique en excès, donnent toujours naissance à de l'acide carbonique et à des homologues inférieurs (Herez).

Suivant M. Berthelot, l'oxydation d'un acide gras fournit d'abord un acide bibasique, contenant la même quantité de carbone :

$$C^{2n}H^{2n}O^{4} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{2n}H^{2n-2}O^{8},$$

puis cet acide perd les éléments de l'acide carbonique pour donner naissance à l'homologue inférieur de l'acide générateur :

$$C^{2n}H^{2n-2}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{2n-2}H^{2n-2}O^{4}.$$

Ce dernier, par oxydation, se comportera exactement de la même manière, c'est-à-dire donnera d'abord un acide bibasique, lequel fournira un homologue gras inférieur par perte d'acide carbonique, etc., et l'oxydation pourra continuer ainsi régulièrement jusqu'à ce que la molécule primitive soit totalement convertie en acide carbonique et en eau, le dernier terme d'oxydation, l'acide formique, subissant lui-même cette transformation :

$$C^{2}H^{2}O^{4} + O^{2} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Le chlore agit directement par substitution sur les acides gras, d'autant plus aisément qne l'équivalent est plus élevé. Pour les acides les plus simples, comme

l'acide acétique, la substitution du chlore à l'hydrogène est favorisée par la présence de l'acide et par la lumière solaire.

Le chlore agit encore plus facilement sur certains dérivés normaux, comme les chlorures acides et les nitriles : en décomposant ensuite par l'eau les composés chlorés ainsi formés, on obtient des produits de substitution des acides gras.

Une autre méthode consiste à faire réagir le perchlorure de phosphore sur des acides à six équivalents d'oxygène ; il forme un chlorure acide qu'on décompose ensuite par l'eau. C'est ainsi qu'avec l'acide lactique, on a les réactions suivantes :

$$C^6H^5CaO^6 + 2PhCl^5 = CaCl + HCl + 2PhCl^3O^2 + C^6H^4Cl^2O^2.$$
$$C^6H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^6H^5ClO^4.$$

Enfin, des produits de substitution chlorés s'obtiennent encore par addition directe au moyen des acides non saturés :

$$C^6H^4O^4 + HCl = C^6H^5ClO^4;$$

mais l'acide propionique chloré ainsi préparé est isomérique avec le précédent (Linnemann).

Tandis que les acides gras chlorés sont des acides énergiques, comme leur générateur, leurs sels sont peu stables; aussi convient-il d'évaporer leurs solutions à basse température, et même dans le vide; autrement ils se décomposent en fournissant des acides suroxygénés, décomposition qui est rapide à l'ébullition en présence de beaucoup d'eau :

$$C^4H^3ClKO^4 + H^2O^2 = KCl + C^4H^4O^6.$$

Des réactions analogues s'observent avec les dérivés dichlorés. C'est ainsi que l'acide acétique dichloré engendre de l'acide glyoxylique :

$$C^4H^2Cl^2O^4 + H^2O^2 = 2HCl + C^4H^2O^6;$$

tandis que l'acide trichloracétique se dédouble en acide carbonique et en chloroforme sous l'influence des alcalis :

$$C^4KCl^3O^4 + KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^2HCl^3.$$

Le brome donne des produits semblables de substitution.

La difficulté de préparer les acides gras bromés est due à ce qu'il faut chauffer en tubes scellés, à une température élevée, sur quelques grammes seulement de matière. Toutefois, avec l'acide acétique, et en présence de sulfure de carbone, on peut opérer dans un appareil à reflux, ce qui permet d'obtenir en une seule opération, avec un rendement presque théorique, plusieurs kilogrammes d'acide monobromacétique. Cette méthode ne s'applique pas aux

homologues supérieurs; mais, si, au lieu de partir des acides, on emploie leurs chlorures, et qu'on les chauffe à l'ébullition dans l'appareil à reflux, avec la quantité théorique de brome, toujours en présence du sulfure de carbone, on obtient les chlorures des acides monobromés; il suffit de traiter ces derniers par l'eau pour les convertir en acides monobromés (Michaël).

Lorsque la méthode précédente n'est pas applicable, il faut chauffer, en tubes scellés, molécules égales d'acide gras et de brome à une température de 100 degrés; la réaction est d'abord très lente, puis elle s'accélère, sans doute par suite de la présence de l'acide bromhydrique; un excès d'acide ou de brome retarde la réaction, tandis qu'une élévation de température l'accélère. Enfin, la rapidité de la substitution croît avec le poids moléculaire de l'acide; les acides secondaires sont plus facilement attaqués que les acides primaires; c'est ainsi que l'acide isobutyrique se laisse bromer plus facilement que l'acide butyrique normal.

Divers acides bromés, appartenant à la série grasse, ont été obtenus par l'addition du brome avec de l'acide bromhydrique aux acides non saturés.

Les dérivés bromés sont encore moins stables que les dérivés chlorés correspondants; aussi se prêtent-ils mieux aux réactions générales, notamment aux doubles décompositions. Traités par la poudre d'argent, les acides monobromés perdent aisément leur brome, réaction qui ne réussit pas avec les dérivés chlorés; c'est ainsi que l'acide bromacétique, $C^4H^3BrO^4$ donne de l'acide succinique, $C^8H^6O^8$; que l'acide bromopropionique, $C^6H^5BrO^4$, engendre de l'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^4$, etc.

Les dérivés iodés se préparent indirectement au moyen des composés bromés par exemple. C'est ainsi que l'acide iodacétique, $C^4H^3IO^4$, s'obtient en attaquant une dissolution alcoolique de bromacétate d'éthyle par l'iodure de potasssium, ce qui fournit un iodacétate d'éthyle qu'on décompose par la baryte.

On les obtient encore :

1° Par la fixation de l'acide iodhydrique sur les acides incomplets :

$$C^6H^4O^4 + HI = C^6H^5IO^4.$$

2° En attaquant par l'acide iodhydrique ou par le diiodure de phosphore, PhI^2, les acides polyatomiques :

$$C^6H^6O^8 + PhI^2 = PhO^4 + HI + C^6H^5IO^4.$$

On peut d'ailleurs revenir aux acides générateurs en remplaçant l'iode par l'hydrogène naissant (Kékulé) :

$$C^4H^3IO^4 + HI = C^4H^4O^4 + I^2.$$

Les acides obtenus par fixation d'un hydracide sur un acide non saturé sont facilement décomposés par l'eau, surtout à la température de 100 degrés.

Ceux qui résultent d'une substitution directe sont plus stables; néanmoins,

d'après Thomson, l'eau finit par les décomposer, à la suite d'une ébullition prolongée.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide chloracétique avec dix fois son poids d'eau, on observe la formation de l'acide chlorhydrique et de l'acide glycolique. Après trente heures, la moitié de l'acide est décomposée; il faut une semaine pour que la décomposition soit complète. L'acide glycolique, ainsi obtenu, est très pur.

L'acide α-bromopionique, par une ébullition prolongée, se transforme en acide lactique ordinaire.

L'acide β-iodopropionique se dédouble partiellement en acide iodhydrique et en acide acrylique, 10 pour 100 environ ; le reste est transformé en acide hydracrylique.

L'acide α-bromobutyrique donne de l'acide oxybutyrique, accompagné d'une petite quantité d'acide méthacrylique (1).

On prépare l'anhydride acétique en attaquant le chlorure acétique par l'acétate de soude sec :

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3NaO^4 = NaCl + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4).$$

Avec un sel différent, on obtiendra un anhydride mixte, etc.

Les chlorures des acides organiques réagissent sur le nitrate de plomb ou d'argent, en donnant de l'anhydride azotique, un chlorure métallique et l'anhydride organique correspondant, ce qui constitue un nouveau mode de préparation des anhydrides (Lachowicz). R étant un radical acide monoatomique, la réaction générale est la suivante :

$$2AzO^6Pb + 2RCl = 2PbCl + Az^2O^{10} + R^3O^2.$$

Veut-on préparer par cette méthode l'anhydride acétique, on ajoutera, par petites portions, du nitrate de plomb en poudre fine à du chlorure d'acétyle contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on ajoute encore du nitrate de plomb et l'on active la réaction au bain-marie. Après refroidissement, on épuise par l'éther et l'on rectifie. Le rendement est de 90 pour 100 (2).

D'ailleurs, en chauffant directement les chlorures acides avec les acides organiques, on obtient également des anhydrides (Linnemann).

Ils prennent encore naissance, suivant Hentschel (3), lorsqu'on fait réagir à chaud l'oxychlorure de carbone sur un sel organique :

$$2C^4H^3NaO^4 + C^2O^2Cl^2 = 2NaCl + C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) + C^2O^4.$$

Les anhydrides des acides gras sont généralement des corps volatils, dont le

(1) Thomson, *Décomposition par l'eau des dérivés de substitution des acides gras inférieurs*, (*Soc. chim.*, t. XXXIV, 647).

(2) Lachowicz, *Sur un nouveau mode de formation des anhydrides acides* (*Soc. chim.* t. XLIV, 69).

(3) Hentschel, *Préparation d'anhydrides acides* (*Soc. chim.*, t. XLIV, 336).

point d'ébullition est plus élevé que celui de l'acide dont ils dérivent. En présence de l'eau, et surtout des alcalis, ils reproduisent leurs générateurs; ils forment avec l'alcool des éthers; avec l'ammoniaque des amides acides. L'amalgame de sodium les réduit, ce qui permet souvent de remonter à l'alcool correspondant (Linnemann). Ils se combinent à chaud avec les oxydes anhydres pour engendrer des sels.

Les *anhydrides mixtes* se préparent exactement comme les anhydrides simples, c'est-à-dire au moyen d'un chlorure acide et du sel de l'acide qu'on veut combiner à celui du chlorure; seulement, ces nouveaux dérivés se dédoublent à la distillation (Gerhardt).

L'acide sulfurique, en réagissant directement sur les acides gras, peut engendrer des acides sulfoconjugués; mais il se dégage surtout de l'acide carbonique et du gaz sulfureux. Il est préférable d'employer l'anhydride sulfurique (Melsens).

La nitration des acides gras n'a pas lieu directement. En employant soit l'acide nitrique seul, soit un mélange d'acide nitrique et sulfurique, même en opérant à froid ou à une douce chaleur, l'acide gras reste inaltéré ou subit une oxydation profonde.

On peut cependant arriver au but par une méthode détournée en utilisant une réaction indiquée autrefois par V. Meyer : on fait réagir le nitrite d'argent sur les acides gras halogénés ou sur les éthers correspondants. C'est ainsi que Forcrand a obtenu l'éther nitracétique en attaquant l'éther bromacétique par le nitrite d'argent :

$$C^4H^4(C^4H^3BrO^4) + AzO^4Ag = AgBr + C^4H^4(C^4H^3[AzO^4]O^4).$$

En appliquant la même méthode, Lewkowitsch a obtenu l'acide nitropropionique en faisant réagir directement le nitrite sur l'acide iodopropionique.

Les dérivés nitrosés s'obtiennent également par voie indirecte en attaquant par l'acide nitreux certains éthers. C'est ainsi que Meyer et Zublin ont préparé l'acide nitrosopropionique, en faisant réagir l'acide azoteux sur l'éther méthylacéto-acétique. On peut aussi les obtenir en faisant réagir l'hydroxylamine sur certains acides organiques incomplets. Par exemple, cette base s'unit directement avec l'acide pyruvique pour former de l'acide nitrosopropionique.

Les acides gras, comme les autres acides organiques, se combinent avec les alcools pour former des éthers; mais, lorsque la combinaison est directe, comme avec l'acide acétique, elle n'est jamais complète. Leur éthérification a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Mentschutkin (voy. *Éthers*, t. VII, 4e fascicule, p. 56).

Les acides gras peuvent être transformés les uns dans les autres par des méthodes générales et régulières : à l'un quelconque d'entre eux, sauf le premier terme, qu'on ajoute ou qu'on retranche C^2H^2, on aura l'homologue supérieur ou l'homologue inférieur. Par exemple, pour passer de l'acide acétique à l'acide propionique, on prendra pour terme intermédiaire le cyanure d'éthyle, qui n'est autre chose que le propionitrile et l'on effectuera la série d'opérations suivante :

1° Transformation de l'acide gras en aldéhyde au moyen de formiate de baryum :

$$C^{2n}H^{2n-1}BaO^4 + C^2HBaO^4 = C^2Ba^2O^6 + C^{2n}H^{2n}O^2.$$

2° Hydrogénation de l'aldéhyde :

$$C^{2n}H^{2n}O^2 + H^2 = C^{2n}H^{2n+2}O^2.$$

3° Passer de l'alcool à l'éther iodhydrique et de celui-ci au cyanure :

$$C^{2n}H^{2n+1}I + C^2AzK = KI + C^{2n}H^{2n+1}C^2Az.$$

4° Saponifier le cyanure par les alcalis :

$$C^{2n}H^{2n+1}C^2Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{2n+2}H^{2n+2}O^4.$$

Réciproquement, pour passer d'un acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ à l'homologue immédiatement inférieur, on soumettra à la distillation un mélange d'acétate de baryum et du sel de baryum de l'acide pris pour point de départ, ce qui fournit un acétone de la formule $C^{2n+2}H^{2n+2}O^2$; en oxydant cette dernière par l'acide chromique, on la dédouble en acide acétique et en acide gras $C^{2n-2}H^{2n-2}O^4$. En suivant cette marche, Krafft a pu descendre de l'acide stéarique à l'acide nonylique, en parcourant la série suivante :

		Acétones.	Fusion.	Ébullition (100^{mm}).
Acide stéarique	$C^{36}H^{36}O^4$	$C^{38}H^{38}O^2$	55°,5	262°,5
— margarique......	$C^{34}H^{34}O^4$	$C^{36}H^{36}O^2$	51-52°	251-252°
— palmitique	$C^{32}H^{32}O^4$	$C^{34}H^{34}O^2$	48°	242°
— pentadécylique...	$C^{30}H^{30}O^4$	$C^{32}H^{32}O^2$	43°	230-231°
— myristique	$C^{28}H^{28}O^4$	$C^{30}H^{30}O^2$	39°	219°
— tridécylique	$C^{26}H^{26}O^4$	$C^{28}H^{28}O^2$	33-34°	205-206°
— laurique	$C^{24}H^{24}O^4$	$C^{26}H^{26}O^2$	28°	191°,5
— undécylique.....	$C^{22}H^{22}O^4$	$C^{24}H^{24}O^2$	21°	175-178°
— caprique........	$C^{20}H^{20}O^4$	$C^{22}H^{22}O^2$	13°	161°
— nonylique.......	$C^{18}H^{18}O^4$	$C^{20}H^{20}O^2$	3°,5	142°

On voit qu'il existe de curieuses relations entre les acides gras et les aldéhydes correspondants, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique. C'est ainsi que pour les acétones les points de fusion et d'ébullition sont d'autant plus élevés que la complication moléculaire est plus considérable.

Veut-on ajouter d'un seul coup $2C^2H^2$ à un acide gras, c'est-à-dire obtenir le deuxième homologue supérieur, on transforme successivement l'acide en aldéhyde, en alcool et en iodure correspondants; on chauffe ce dernier avec du sodium, de l'alcool et de l'acétylacétate d'éthyle; on saponifie l'éther obtenu par un alcali, on précipite le produit de la réaction par le chlorure de baryum, ce qui fournit le sel barytique de l'acide cherché. C'est en suivant cette méthode

que Schweizer, par exemple, a transformé l'acide stéarique $C^{36}H^{36}O^{4}$, en acide arachique, $C^{40}H^{40}O^{4}$.

Les acides gras se rencontrent rarement à l'état libre dans le règne végétal et dans le règne animal; le plus souvent, on les trouve à l'état d'éthers, et ces derniers sont ordinairement mélangés entre eux. De là, une certaine difficulté pour opérer la séparation de ces acides, surtout pour ceux qui ont un équivalent élevé. Sous ce rapport, on peut assez exactement diviser les acides gras en deux séries, ceux qui sont volatils et ceux qui ne peuvent être distillés sans décomposition sous la pression normale.

Pour séparer les acides gras homologues, non volatils sans décomposition, on suit ordinairement la méthode par précipitation fractionnée, indiquée par Heintz. A cet effet, on prépare avec les acides une solution alcoolique saturée à froid, et on la précipite partiellement avec une solution aqueuse concentrée d'acétate de magnésium, de manière à ne précipiter chaque fois que la vingtième partie environ de la solution. Les premiers précipités renferment les acides les plus riches en carbone, les derniers ceux qui ont l'équivalent le moins élevé. En employant l'acétate de magnésium, tous les acides gras sont rarement précipités; aussi, dès que ce réactif est sans action, convient-il d'ajouter à la solution alcoolique de l'acétate de baryum, sel qui détermine souvent une nouvelle précipitation (Pébal). Le précipité plombique est ensuite traité par l'éther pour enlever les oléates et leurs homologues.

Les précipités isolés sont traités par l'acide chlorhydrique bouillant; les acides mis en liberté sont purifiés par cristallisations répétées dans l'alcool; parfois, on les compose en un sel facilement cristallisable ou l'on passe par un éther méthylique ou éthylique.

On peut considérer l'acide comme pur lorsque le point de fusion ne change pas après plusieurs cristallisations; et surtout lorsque, par des précipitations successives, l'acétate de magnésium fournit des acides qui ont tous le même point de fusion. Si ce résultat n'est pas atteint, il faut appliquer de nouveau la méthode de précipitation partielle au moyen de l'acétate de magnésium.

Pour les acides gras volatils, Liebig conseille les neutralisations partielles: avant de distiller, on divise le produit en deux parties, on sature la première par la potasse, on ajoute la deuxième partie et l'on procède alors à la distillation, l'acide prépondérant restant de préférence dans la cornue, combiné à l'alcali; mais cette méthode n'est pas générale. Il convient de soumettre le mélange à des distillations fractionnées au moyen des appareils perfectionnés qu'on trouve actuellement dans tous les laboratoires. Les distillations dans le vide, qui abaissent de près de 100 degrés le point d'ébullition, peuvent être avantageusement employées pour la séparation et la purification des acides gras.

Lorsque les acides gras existent à l'état de liberté, à côté des corps gras, comme dans l'huile de palme, on peut les doser par le procédé de Fr. Hofmann : l'huile ou le corps gras solide est dissous dans dix fois son volume d'éther et titré avec une solution alcoolique de soude, l'acide servant d'indicateur. Comme la solution alcoolique de soude n'est pas stable et doit être préparée récemment, Sthohmann propose avec raison de la remplacer par l'eau de baryte, qui porte avec

elle son contrôle. Il convient alors d'opérer la neütralisation dans un milieu alcoolique, en ayant soin de dissoudre au préalable les matières grasses concrètes dans une petite quantité d'éther.

Burstyn a prétendu que les huiles grasses, agitées avec de l'alcool à 90 degrés, cèdent à ce véhicule la totalité de leurs principes gras libres, et il a fondé sur cette propriété un procédé de dosage de ces acides; suivant Sthohmann, un premier épuisement de l'huile par un égal volume d'alcool à 90 degrés n'enlève même pas la moitié des acides libres (1).

(1) Burstyn, *Dosage des acides gras libres* (*Zeitschrifte für analytische Chemie*, t. XI, 283). — Sthohmann, *Dosage des acides gras dans les matières grasses végétales et animales* (*Journ. für praktische Chemie*, t. XXIV, 506 [2]).

CHAPITRE PREMIER

ACIDE FORMIQUE [1]

Par M. J. RIBAN

Équiv.... $C^2H^2O^4$

Atom.... $CH^2O^2 = \left\{ \begin{array}{l} CO,OH \\ H \end{array} \right.$

	Poids moléculaire.	Composition.
C^2...........	12	26,09
H^2...........	2	4,34
O^4...........	32	69,57
	46	100,00

L'acide formique est le plus simple des acides organiques, tous les autres peuvent être considérés comme dérivant de cet acide fondamental, par substitution de radicaux organiques à son hydrogène non basique.

HISTORIQUE.

Plusieurs naturalistes du quinzième siècle et d'autres observateurs, Langhain, Jérôme Tragus, Bransfeld, Bauhin, citent ce fait que les fourmis rougissent les fleurs bleues de la chicorée ou de la bourrache, avec lesquelles on les met en contact à l'état humide.

Samuel Fisher, vers 1670, isole le premier par distillation, avec ou sans eau, l'acide des fourmis, le compare à l'esprit du vinaigre, montre qu'il rougit comme lui les couleurs végétales, qu'il donne avec le plomb une espèce de sucre de Saturne et avec le fer une liqueur astringente; toutefois il remarque quelques différences.

Margraff, en 1749, obtient cet acide par le même procédé, mais débarrassé de principes huileux, il le combine à un grand nombre de substances et conclut à son analogie avec l'acide acéteux.

Arvidson et Oehrn confirment et étendent ces expériences dans un mémoire publié en 1782.

(1) Les acides formique, acétique, valériques, caproïques et heptyliques, ainsi que leurs dérivés, ont été rédigés par M. Riban, maître de conférence à la Sorbonne et professeur à l'École des Beaux-Arts.

Deux ans plus tard, Hermbstadt, qui s'occupa spécialement de la purification de l'acide formique, le trouva souillé par de l'acide malique.

Richter, en 1793, indiqua le moyen de l'obtenir dans un grand état de concentration.

Deyeux, puis Fourcroy et Vauquelin, en 1802, concluent de leurs expériences que le liquide des fourmis n'est qu'un mélange des acides acétique et malique.

Mais il appartenait à Suersen de montrer, dans une savante dissertation publiée en 1805, que l'acide des fourmis convenablement purifié, ne contient pas d'acide malique et qu'il est essentiellement distinct de l'acide acétique. Il prouve, en effet, que des poids égaux d'acide formique et acétique, d'une même pesanteur spécifique, ne saturent pas les mêmes quantités de bases.

Enfin, Gehlen résume, en 1812, les travaux de ses devanciers, et y ajoutant une étude comparative des formiates et des acétates de soude et de cuivre, il spécifie, avec autant de clarté que de précision, les caractères distinctifs de l'acide formique.

Sa composition centésimale et son poids moléculaire ont été déterminés, pour la première fois, par Berzelius, en 1817.

Döbereiner nous a appris, vers 1822, à le préparer artificiellement et en grande quantité par l'oxydation de diverses matières organiques : acide tartrique, sucre, amidon, etc... Il a découvert sa propriété de réduire les sels des métaux nobles et son dédoublement par l'acide sulfurique en oxyde de carbone et en eau.

Pelouze, en 1831, a montré comment il peut être dérivé de l'acide cyanhydrique et des cyanures.

Liebig, en possession de sa nouvelle méthode d'analyse des corps organiques, fixe définitivement la composition de l'acide formique en 1834.

Ses relations avec l'alcool méthylique ont été établies par MM. Dumas et Péligot, en 1835.

Enfin, la synthèse de l'acide formique a été effectuée, pour la première fois, par M. Berthelot, en 1856, en partant de l'oxyde de carbone et de l'eau.

ÉTAT NATUREL.

L'acide formique est assez répandu dans la nature, il est facile de constater sa présence dans les fourmis, principalement dans les fourmis rouges qui rougissent le papier de tournesol, surtout lorsqu'on les excite.

D'autres insectes et les chenilles processionnaires irritent la peau par la piqûre de leurs poils qui excrètent le même acide (Froriep).

On le rencontre dans le corps humain ; Campbell a constaté sa présence dans le sang et l'urine; Scheerer, dans la sécrétion du foie et le liquide musculaire; Schotin, dans la sueur de l'homme; enfin Lucius l'a trouvé en petite quantité dans une déjection animale, le guano.

L'acide formique existe encore, à l'état libre, dans le règne végétal. Aschoff et Pauls l'ont rencontré dans les feuilles fraîches du pin et du sapin; Redtenbacher en grande quantité dans les branches de pin maritime entassées et pourries; comme les fourmis établissent leur demeure dans les vieux pins, il se peut

qu'elles leur empruntent l'acide qu'elles sécrètent, mais il resterait à démontrer qu'éloignées des végétaux qui en contiennent, elles n'en sécrètent point.

La térébenthine, extraite du pin, doit son acidité à l'acide formique, ainsi que Wiggers et Weppen l'ont démontré, et Laurent a vu de l'essence de térébenthine, conservée dans des vases de plomb, donner des cristaux de formiate de plomb.

Döbereiner a trouvé l'acide formique dans la joubarbe (*Sempervivum tectorum*), et Gorup-Bezanez, dans le fruit de la saponaire (*Sapindus saponaria*), dans le tamarin, ainsi que dans les orties (*Urtica urens* et *dioica*), qui lui doivent leurs propriétés irritantes.

Enfin, M. Béchamp a démontré sa présence dans les fruits du Gincko biloba, où il se trouve associé à ses homologues, jusqu'à l'acide caproïque inclusivement.

L'acide formique existe encore dans les eaux minérales de Pringhofen, près de Straubing (Pettenkoffer), de Brückenau (Scheerer), de Weisbach (Frésénius), et de Marienbad (Lehmann). Dans les eaux de Brückenau, où il est associé à ses homologues les acides acétique, propionique et butyrique, il constitue les 85/100es de la masse totale de ces acides.

Ludwig et Mauthner ont encore rencontré l'acide formique dans les eaux de Carlsbad.

MODES DE FORMATION.

L'acide formique est le plus simple des acides organiques ; on le forme :

1° Par l'union de l'oxyde de carbone avec les éléments de l'eau :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Cette synthèse remarquable a été effectuée par M. Berthelot.

L'union de l'oxyde de carbone et de l'eau ne saurait se faire directement, car elle serait accompagnée d'une absorption de chaleur ($-1^{Cal},4$ à la température ordinaire), mais elle peut être réalisée sous l'influence d'un alcali, à cause de l'énergie supplémentaire ($13^{Cal},4$ en solution étendue) fournie par la combinaison de l'acide avec la base :

$$C^2O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4.$$

Voici comment opère M. Berthelot :

Dans un ballon d'un demi-litre, on introduit 10 grammes de potasse légèrement humectée, puis on remplit d'oxyde de carbone pur et l'on scelle à la lampe. On chauffe dix à douze de ces ballons dans un bain d'eau à 100 degrés pendant soixante-dix heures. Au bout de ce temps, on les ouvre sur le mercure et l'on constate qu'un vide presque complet s'y est produit.

On dissout dans l'eau le contenu des ballons ; on sursature avec de l'acide sulfurique dilué et l'on distille. Le liquide distillé, bouilli avec du carbonate de plomb, donne par refroidissement du formiate de plomb.

La même réaction peut être effectuée à 220 degrés, elle n'exige alors que dix heures. Elle se produit même à froid, mais avec une grande lenteur. La vitesse de l'absorption de l'oxyde de carbone croît avec la quantité de potasse employée et, pour une dose convenable de cet alcali, l'absorption du gaz peut être complète en trois semaines.

La présence des alcools méthylique ou éthylique, de l'éther, active singulièrement l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse, mais il se forme en outre quelques produits secondaires.

La baryte à 100 degrés et le carbonate de potasse de 220 degrés changent également l'oxyde de carbone en formiates.

Enfin, le carbonate et le bicarbonate de soude et même le bicarbonate de chaux absorbent lentement, à la température ordinaire, l'oxyde de carbone avec production de formiates (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.* [4], t. VI, p. 404).

On peut encore varier la forme de ces expériences et faire passer un courant d'oxyde de carbone humide sur de la chaux sodée chauffée au bain d'huile vers 220 degrés, température qui paraît la plus favorable; il devient alors facile de montrer à la fois, dans un court espace de temps, l'absorption de l'oxyde de carbone et les réactions de l'acide formique, que l'on isole par la distillation du formiate obtenu avec un léger excès d'acide sulfurique. La chaux sodée donne de meilleurs résultats que la chaux potassée. Cette préparation pourrait sans doute devenir industrielle (Merz et Tibiriça).

L'oxyde de carbone, employé dans cette synthèse organique, peut être préparé avec des composés exclusivement minéraux, en chauffant, par exemple, au rouge un mélange de limaille de fer et de carbonate de baryte.

2° L'acide carbonique est réduit par l'hydrogène en présence du potassium et de la vapeur d'eau, avec production de formiate de potasse. Cette synthèse est due à Kolbe et Schmidt; pour la réaliser, le potassium est placé, en lames minces, dans une capsule, sous une cloche remplie d'acide carbonique et séparée de l'atmosphère ambiante par une couche d'eau tiède; au bout de vingt-quatre heures, on le trouve converti en un mélange de formiate et de bicarbonate alcalin :

$$2C^2O^4 + 2K + H^2O^2 = C^2HKO^4 + C^2HKO^6.$$

Le sodium paraît fournir, dans les mêmes circonstances, moins de formiate que le potassium. M. Catton remplace dans cette expérience le métal alcalin par l'amalgame de sodium.

Une transformation analogue a lieu, lorsqu'on fait réagir cet amalgame sur une dissolution de carbonate d'amoniaque, ou que l'on fait bouillir de la tournure de zinc avec du carbonate de zinc et de la potasse (Maly).

M. Royer, en mettant dans le vase poreux d'une pile de Grove ou de Bunsen, à la place de l'acide nitrique, de l'eau traversée par un courant d'acide carbonique, a également changé ce gaz, sous l'influence de l'hydrogène et du courant intrapilaire, en acide formique.

Un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique, soumis à l'action de l'effluve électrique, donne également de l'acide formique (Brodie).

3° M. Chapmann a obtenu l'acide formique en oxydant le charbon (noir de fumée purifié) par l'acide permanganique. Le noir de fumée pouvant contenir des substances hydrogénées, l'auteur a également opéré sur du charbon provenant de la décomposition du sulfure de carbone par le sodium, il a recueilli encore de l'acide formique qu'il a transformé en sel de baryte.

Suivant Dupré, cet acide se formerait, en petite quantité, lorsque l'on chauffe le charbon en tube clos, à 100-150 degrés, avec une dissolution de carbonate de potasse.

4° Par l'oxydation indirecte du formène (Dumas) :

$$C^2H^4 + 3\,O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

Le carbure est d'abord changé, par les méthodes connues, en formène trichloré (chloroforme), ou tribromé (bromoforme), puis traité par la potasse alcoolique :

$$C^2H^4 + 3\,Cl^2 = C^2HCl^3 + 3\,HCl.$$
$$C^2HCl^3 + 4\,KHO^2 = C^2HKO^4 + 3\,KCl + 2\,H^2O^2.$$

5° Par l'oxydation régulière de l'alcool méthylique, sous l'influence de la mousse de platine (Dumas et Péligot) :

$$C^2H^4O^2 + 2\,O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

Cette réaction exige quelques précautions spéciales pour être effectuée. On ne peut se contenter, comme dans la transformation classique de l'alcool ordinaire en acide acétique, de verser goutte à goutte l'alcool méthylique, en présence de l'air, sur le noir de platine, il se produirait surtout de l'acide carbonique. L'oxydation doit être lente et ménagée. On la réalise en plaçant sur une assiette, contenant une couche d'eau, quelques capsules renfermant une vingtaine de grammes de noir de platine, et à côté, un verre à pied contenant de l'alcool méthylique; on recouvre le tout d'une cloche ouverte par le haut. Bientôt des vapeurs abondantes se condensent sur les parois de la cloche et ruissellent dans l'eau de l'assiette. En ayant soin de renouveler l'esprit de bois, on arrive, au bout de quelques jours, à avoir un liquide acide assez riche pour qu'il soit facile d'y reconnaître la présence de l'acide formique.

On peut encore effectuer cette oxydation en faisant réagir, à chaud, de l'hydrate de potasse ou de chaux sur l'alcool méthylique (Dumas et Stas).

Réciproquement, on peut transformer l'acide formique en alcool méthylique, en changeant cet acide en formiate calcaire; celui-ci distillé fournit, entre autres produits, de l'alcool méthylique résultant de l'hydrogénation de l'aldéhyde correspondante, produit normal de la décomposition du formiate de chaux (Lieben et Rossi, Friedel et Silva).

6° En oxydant brusquement l'acétylène par l'acide chromique concentré ou par le permanganate de potasse neutre (Berthelot) :

$$C^4H^2 + 4\,O^2 = C^2H^2O^4 = C^2O^4.$$

7° Dans l'oxydation de l'éthylène par l'ozone ou par un mélange d'eau oxygénée et de sulfate ferreux qui se comporte comme l'ozone (Schoenbein) ; ou par l'acide chromique (Berthelot, Ludwig) ; ou par le permanganate de potasse en solution (Othmar et Zeidler).

8° Dans l'oxydation ménagée de l'amylène à l'aide de l'acide chromique : il est alors accompagné de ses homologues (Berthelot).

9° Par le dédoublement de l'acide oxalique sous l'influence de la chaleur (Gay-Lussac) :

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

L'acide formique ne représente alors que 5 à 6 pour 100 du poids de l'acide mis en œuvre.

Les solutions d'acide oxalique chauffées donnent une petite proportion d'acide formique. Additionnées d'oxyde d'urane, elles se décomposent immédiatement, à la lumière solaire, en acides carbonique et formique (Seekamp).

Le dédoublement de l'acide oxalique s'effectue aussi sous l'influence de la glycérine. Cette réaction découverte par M. Berthelot fournit le meilleur mode de préparation de l'acide formique.

En introduisant dans le vase poreux d'une pile de Grove une dissolution d'acide oxalique, on le change par dédoublement et hydrogénation, sous l'influence du courant intrapilaire, en acide formique (Royer).

10° Par l'action de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique aqueux, sur l'acide cyanhydrique (formo-nitrile), qui représente du formiate d'ammoniaque moins deux molécules d'eau (Pelouze) :

$$C^2AzH + 2\,H^2O^2 = C^2H(AzH^4)O^4.$$

Réaction fort importante, car généralisée et appliquée aux cyanures de radicaux alcooliques, elle permet d'obtenir les homologues de l'acide formique.

11° En traitant le chloral, le bromal, l'acide trichloracétique, par les hydrates alcalins en solution aqueuse (Dumas) :

$$C^4HCl^3O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + C^2HCl^3.$$

12° L'acide lactique de fermentation, l'acide glycolique, chauffés à 130 degrés avec de l'acide sulfurique dilué, se dédoublent en acide formique et en aldéhydes (Erlenmeyer).

13° Par l'électrolyse de l'acétone (Friedel).

14° En chauffant, en tube scellé à 100 degrés, un mélange de sulfure de carbone, d'eau et de limaille de fer, il se forme du sulfure et du formiate de fer, de l'acide carbonique et des produits sulfurés (O. Berth).

15° L'acide formique se produit encore dans une foule de réactions complexes :

Dans le dédoublement de certains glucosides, tels que l'ononine ou la formonétine, par l'eau de baryte (Hlasiwets);

Quand on chauffe l'huile de lin avec de l'acide sulfurique (Sacc);

Dans la distillation sèche de l'*Asa fœtida* (Klinger).

Il accompagne l'acide acétique, et d'autres acides gras homologues, dans la distillation sèche du bois (Barré, Krämer et Grodzki) et lorsqu'on distille les vinasses de betteraves (Vincent).

Enfin l'acide formique, à cause de la simplicité de sa formule, apparaîtra comme produit ultime de la destruction d'un grand nombre de matières organiques sous l'influence des agents oxydants, tels que l'oxyde de manganèse, seul ou mélangé d'acide sulfurique (Döbereiner), l'oxyde puce de plomb, l'acide chromique ou le mélange de bichromate et d'acide sulfurique, le permanganate de potasse, etc.; c'est ainsi que l'amylène, l'esprit de bois, l'alcool, la mannite, le sucre, l'amidon, le ligneux, la salicine, l'acide tartrique, l'acide amygdalique, la cinchonine (Skraup), la gélatine, la fibrine, l'albumine, etc., etc., donnent de l'acide formique et avec certains d'entre eux, tels que l'amidon, le sucre, l'acide tartrique, en quantité suffisante pour constituer un procédé de préparation, souvent employé depuis Döbereiner.

On a encore constaté la production de l'acide formique dans le dédoublement de certaines espèces organiques sous l'influence des ferments. Par exemple dans la destruction de l'acide tartrique par un penicillium vivant à sa surface et du tartrate d'ammoniaque par un ferment semblable au Bacterium termo.

Le bacille succinique donne avec la glycérine et les ferments multiples de l'air, avec le quinate de calcium, une certaine quantité d'acide formique.

On a encore trouvé cet acide dans la fermentation de l'urine des diabétiques et dans l'alcool d'une fermentation analogue, le rhum.

PRÉPARATION.

1° *Par les fourmis.* — Ce procédé est abandonné : on versait sur les insectes de l'eau bouillante, ainsi que le faisait Margraff, et l'on distillait; le liquide acide, recueilli et saturé par un alcali, donnait un sel facile à purifier, que l'on décomposait ensuite, dans un appareil distillatoire, par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

2° *Par le procédé de Döbereiner.* — Dans ce procédé, simple et longtemps suivi, on oxyde des matières organiques, telles que l'acide tartrique, l'amidon, le sucre, par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Liebig, qui

lui a apporté de légères modifications, donne les proportions suivantes : 10 parties de fécule ou de sucre, 37 parties de peroxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. Comme la matière organique s'oxyde avec un grand boursouflement, il est bon de prendre une cornue au moins dix fois plus grande que le volume des matières réagissantes et d'y introduire d'abord le peroxyde de manganèse et la matière organique délayés dans l'eau, puis de porter à 40 degrés et de n'ajouter l'acide sulfurique que par petites portions. On distille, parmi les produits formés se trouve en abondance de l'acide formique. — On ne recueille pas les toutes dernières portions de la distillation. — Le liquide condensé, saturé par du carbonate de plomb, fournira du formiate, que l'on purifie par cristallisation. Celui-ci, traité comme il est dit plus bas, donne l'acide formique pur.

Comme dans l'oxydation de ces matières organiques, il se forme des produits secondaires, tels que l'acide acétique, la saturation de l'acide formique brut par les carbonates alcalins ou par le carbonate de cuivre doit être rejetée, car les solubilités des formiates et des acétates de ces bases sont trop peu différentes pour permettre de les séparer rapidement. Le formiate de plomb au contraire, très peu soluble à froid, se sépare avec la plus grande facilité de l'acétate correspondant.

3° *Procédé de M. Berthelot.* — C'est le plus simple, le plus régulier, il est généralement adopté.

Il est fondé sur le dédoublement de l'acide oxalique, en présence de la glycérine, en acides carbonique et formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

On introduit dans une cornue de deux litres 1 kilogramme de glycérine sirupeuse, 1 kilogramme d'acide oxalique, 100 à 200 grammes d'eau et l'on chauffe, pendant quelques heures, tant que l'acide carbonique se dégage avec effervescence; la température ne doit pas dépasser 100 degrés. On ajoute ensuite dans la cornue un litre d'eau mélangé avec 500 à 600 grammes d'acide oxalique, on distille doucement jusqu'à ce que l'on ait recueilli $1^{lit},25$ environ de liqueur : on ajoute alors une nouvelle dose d'eau et d'acide oxalique, et l'on continue ainsi la distillation jusqu'à ce qu'on ait obtenu 7 ou 8 litres de liquide.

3 kilogrammes d'acide oxalique du commerce $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$ ont fourni, par ce procédé, $1^{kg},05$ d'acide formique.

D'après la formule

$$C^4H^2O^2,2H^2O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^2H^2O^2,$$

3 kilogrammes d'acide oxalique doivent donner $1^{kg},09$ d'acide formique.

La glycérine se retrouve, intégralement, dans la cornue à la fin de chaque opération, prête à servir de nouveau, sauf une très petite quantité volatilisée avec l'eau, un gramme par litre environ.

Pour préparer l'acide formique monohydraté, on décomposera le formiate de

plomb, soigneusement desséché, et modérément chauffé dans un tube, par le gaz sulfhydrique sec (Liebig) :

$$C^2HPbO^4 + HS = PbS + C^2H^2O^4.$$

Il est difficile de ménager convenablement la température, et si l'on dépasse 200 degrés, l'acide formique est alors souillé d'une petite quantité d'un produit sulfuré, à odeur alliacée, cristallisable, au sein de l'acide formique, en aiguilles blanches, que Limpricht considère comme de l'acide thioformique $C^2H^2O^2S^2$, homologue de l'acide thiacétique de M. Kékulé. D'après M. Hurst, on ne saurait l'envisager comme de l'acide thioformique, la nature de ce corps reste donc l'éther, problématique; il fond à 120 degrés, il est soluble dans l'alcool, dans les acides acétique et formique ; sa solution alcoolique est neutre, elle donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool bouillant.

Pour avoir l'acide formique exempt de toute impureté, il suffit, ainsi que l'indique M. Berthelot, d'opérer la dessiccation du formiate de plomb, puis sa décomposition par l'hydrogène sulfuré, au bain d'huile, à une température qui ne dépasse pas 130 degrés. On place le sel dans un large tube en U, effilé et recourbé en pointe inclinée à celle de ses extrémités par laquelle se dégagent les vapeurs de l'acide; cette pointe s'engage dans le col d'un récipient refroidi.

L'acide recueilli est mis à digérer sur du formiate de plomb bien sec, qui le débarrasse de l'hydrogène sulfuré purement dissous, puis rectifié en fractionnant les produits pour avoir une pureté plus grande; enfin on le fait cristalliser dans un mélange réfrigérant. En faisant égoutter les cristaux et effectuant des fusions et des cristallisations réitérées, on l'obtient absolument anhydre et pur.

On peut substituer au formiate de plomb celui de cuivre, que l'on décompose de la même façon.

L'acide formique brut, obtenu par la méthode de M. Berthelot, est très dilué.

M. Lorin, qui a longuement étudié ce procédé, est parvenu, en supprimant l'eau dans la préparation et en déshydratant même l'acide oxalique, à obtenir, de premier jet, des acides beaucoup plus concentrés et l'acide anhydre, sans passer par le sel de plomb ; dans ces conditions la préparation peut devenir industrielle.

Préparation industrielle de l'acide formique à 56 *pour* 100. — On chauffe doucement le mélange d'acide oxalique ordinaire et de glycérine commerciale ou même déshydratée. A 75 degrés la réaction commence, à 90 degrés elle est en pleine activité. En même temps que l'acide carbonique se dégage, il passe un liquide aqueux chargé d'acide formique.

Par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide oxalique, faite quelque temps après, alors que le dégagement de l'acide carbonique a cessé et qu'il ne distille presque plus de liquide, la décomposition recommence et un liquide aqueux passe de nouveau, plus riche cette fois en acide formique ; par des additions successives d'acide oxalique ordinaire, la richesse en acide formique réel du

produit obtenu pendant cette série de réactions va toujours en croissant jusqu'à cette limite où l'acide aqueux, qui distille, titre désormais 56 pour 100.

C'est précisément la limite indiquée par l'équation de décomposition de l'acide oxalique hydraté :

$$\underbrace{C^4H^2O^8,2H^2O^2}_{126.} = \underbrace{C^2H^2O^4}_{46.} + \underbrace{2H^2O^2}_{36.} + C^2O^4$$

$$\frac{46}{46+36} = \frac{56}{100}.$$

Dans une première série d'expériences l'acide, formique aqueux, provenant de chaque kilogramme d'acide oxalique ajouté par portions de 250 grammes, a titré successivement 24, 44, 53, etc.

Cette préparation de l'acide à 56 pour 100 est continue et régulière ; en partant de 1 kilogramme de glycérine, et par des additions successives de 250 grammes d'acide oxalique, on arrive bientôt à obtenir, pour chaque kilogramme d'acide oxalique, maintenant ajouté en une fois, 650 grammes d'acide formique à 56 pour 100. C'est le rendement théorique. La même glycérine peut servir pendant plusieurs mois.

Préparation industrielle de l'acide formique à 75 *centièmes.* — Si l'on fait agir sur la glycérine, déjà saturée, de l'acide oxalique *déshydraté* à l'étuve, on obtient alors de l'acide formique au titre moyen de 75 pour 100. Toutefois l'action de la chaleur doit être ici très ménagée pour éviter le boursouflement de la masse, la décomposition de l'acide oxalique commençant avant 50 degrés. — Il est bon d'opérer au bain-marie.

En traitant la glycérine par son poids d'acide oxalique desséché et renouvelant cette dose un grand nombre de fois, alors que la précédente n'est que partiellement décomposée, on arrive à obtenir de l'acide formique titrant 94 pour 100.

D'autres alcools polyatomiques, le glycol, l'érythrite, la dulcite, la quercite, l'inosite, la mannite, chauffés avec de l'acide oxalique desséché, donnent de l'acide formique concentré ; celui que l'on obtient avec l'érythrite atteint le titre de 98 centièmes ; mais les substances sucrées, telles que le sucre, le glucose, le sucre de lait, la sorbine, n'en produisent pas et s'altèrent (Lorin).

Préparation industrielle de l'acide formique monohydraté et cristallisable. — M. Lorin prend, par exemple, l'acide à 75 centièmes et le traite par l'acide oxalique déshydraté, la température s'élève ; le mélange devient liquide en chauffant avec précaution, puis abandonné à lui-même il cristallise ; en décantant et distillant, pour séparer l'acide oxalique dissous, on obtient de l'acide formique à un titre voisin de 100, qui, par un abaissement convenable de température, donne de l'acide cristallisable.

Si dans la préparation de l'acide formique on porte la température au delà de 140 degrés, la réaction change de nature, il se dégage de l'oxyde de carbone

provenant de l'acide formique (Lorin) ; à température encore plus élevée, entre 190 et 260 degrés, la formine se détruit profondément, et l'on recueille à la distillation, entre autres produits, du formiate d'allyle (Tollens, Kempf et R. Weber).

La production de l'acide formique, par l'acide oxalique et la glycérine, est précédée de la formation transitoire d'une oxaline qui se change, avec dégagement d'acide carbonique, en une monoformine, admise d'abord par M. Lorin, mais dont l'existence n'a été mise hors de doute que le jour où elle a été préparée par MM. Tollens et Henninger.

Enfin cette formine, elle-même, se convertit ultérieurement, sous l'influence de l'eau apportée par de nouvelles doses d'acide oxalique, en acide formique et glycérine régénérée, de telle sorte qu'une quantité finie de cet alcool peut transformer une quantité indéfinie d'acide oxalique, ce que l'expérience vérifie.

Van Romburgh a démontré depuis que, dans les conditions où l'on se place pour la préparation de l'acide formique, on obtient en réalité une diformine et non point une monoformine ; la diformine peut, en effet, être isolée d'une opération en plein fonctionnement et traitée par de l'acide oxalique elle donne la quantité d'acide formique correspondant à l'acide oxalique ajouté.

On a proposé d'isoler l'acide formique pur des formiates, par exemple du sel de baryte, en distillant au bain d'huile, entre 100 et 120 degrés, 4 molécules du sel avec 4 molécules d'eau et 3 molécules de chlorure de soufre SCl^2.

La décomposition a lieu en vertu de l'équation suivante :

$$4[(C^2HO^4)Ba] + 2H^2O^2 + 3SCl = 4C^2H^2O^4 + 3BaCl + BaSO^4 + 2S.$$

Le produit distillé est purifié par une rectification sur du formiate de plomb (Landolt). Ce procédé d'extraction ne nous paraît offrir aucun avantage.

PROPRIÉTÉS.

L'acide formique monohydraté est un liquide incolore, fumant à l'air, doué d'une odeur piquante et spéciale. Sa densité est égale à 1,2227 à zéro (Kopp).

Coefficient de dilatation de l'acide formique :

Entre 0° et 15°,13....................	0,001035
0° et 32°,83....................	0,001060

(Kopp).

Il cristallise vers zéro et fond à 8°,6 (Berthelot), mais une faible trace d'eau lui enlève la propriété de cristalliser à cette température.

L'abaissement du point de congélation des dissolutions aqueuses étendues d'acide formique, proportionnel au poids de l'acide dissous, est de 0°,419 par gramme de substance contenue dans 100 grammes d'eau (Raoult).

Il bout à 104 degrés (Berthelot), à 105°,3 sous la pression de 760 millimètres

(Kopp), à 104°,9 pression 756^{mm},7 (Landolt); de faibles traces d'eau abaissent considérablement ce point d'ébullition.

Sa densité de vapeur à 111°,5 est 2,38; à 160 degrés, 1,81; à 214 degrés, 1,62 (Pétersen et Ekstrand). Densité théorique = 1,593.

La tension de vapeur de l'acide formique est, d'après Landolt :

A 10°	18^{mm},4	A 60°	191^{mm},2
20°	31^{mm},4	70°	280^{mm},0
30°	51^{mm},6	80°	399^{mm},8
40°	82^{mm},3	90°	558^{mm},0
50°	127^{mm},2	100°	762^{mm},0

Ces déterminations, effectuées sans doute avec de l'acide formique impur, demanderaient à être reprises, car il est évident que l'acide cristallisable bouillant à 105°,5 sous la pression de 760 millimètres, ne saurait avoir une tension de 762 millimètres à 100 degrés.

Bineau avait antérieurement fait un graud nombre de déterminations de la densité de vapeur de l'acide formique, sous des pressions variées, depuis la température ordinaire jusqu'à 216 degrés.

Voici quelques résultats empruntés à ce travail fort étendu :

Températures.	Pressions.	Densités.
10°,5	14^{mm},69	3,23
12°,5	15^{mm},20	3,14
16°,0	15^{mm},97	3,13
20°,0	16^{mm},67	2,94
24°,5	17^{mm},39	2,86
30°,0	18^{mm},28	2,76
99°,5	690^{mm},0	2,52
101°,0	693^{mm},0	2,44
105°,0	691^{mm},0	2,35
111°,5	690^{mm},0	2,24
117°,5	688^{mm},0	2,13
125°,5	687^{mm},0	2,05
184°,0	750^{mm},0	1,68
216°,0	690^{mm},00	1,61

Comme pour l'acide acétique, la densité de vapeur ne devient normale qu'à une centaine de degrés au-dessus du point d'ébullition; au-dessous, les valeurs vont en croissant à mesure que la température diminue. Vers 115 degrés, l'acide formique représenterait environ trois volumes, et à basse température un volume encore moindre, mais Bineau a montré qu'alors la vapeur, même raréfiée, ne suit plus la loi de Mariotte; il a trouvé, en effet, à température constante et sous des pressions variables, pour ne citer que deux séries d'expériences :

	A la température de 15°.		
Pressions	2^{mm},6	7^{mm},6	15^{mm},8
Densités	2,87	2,93	3,06

	A la température de 30°.			
Pressions	3mm,1	8mm,8	18mm,3	27mm,8
Densités	2,61	2,70	2,76	2,81

et ici encore, comme il est dit au sujet de l'acide acétique, on ne saurait conclure à l'existence d'acides formiques condensés et définis.

L'acide formique est soluble dans l'eau en toutes proportions et sa pesanteur spécifique décroît uniformément avec la dilution, ainsi qu'il ressort du tableau suivant, et contrairement à ce qui a lieu pour l'acide acétique.

Densités à + 15 degrés des solutions d'acide formique donnant leur richesse en acide.

Densités.	$C^2H^2O^4$ p. 100.	Densités.	$C^2H^2O^4$ p. 100.
1,025	10	1,142	60
1,053	20	1,161	70
1,080	30	1,180	80
1,105	40	1,201	90
1,124	50	1,223	100

Graham a déterminé la vitesse d'écoulement de l'acide formique, à divers degrés de concentration, à travers un tube capillaire de dimensions données et sous une pression déterminée. Sa vitesse d'écoulement est moindre que celle de l'eau, elle croît avec la dilution.

Écoulement de l'acide formique à la température de 20 degrés.

Eau contenue dans 100 parties d'acide.	Durée de l'écoulement, celle de l'eau pure = 1.	Densité à 15 degrés.
3,60	1,718	1,2265
16,35	1,653	1,2019
20,93	1,486	1,1765
36,93	1,402	1,1524
40,64	1,368	1,1466
43,90	1,372	1,1408
49,44	1,325	1,1275
53,99	1,284	1,1203
57,79	1,225	1,1062

Rodenbeck a, plus récemment encore, déterminé les constantes capillaires de cet acide.

M. Duclaux a donné pour la tension superficielle de l'acide formique, à divers degrés de dilution, les résultats suivants, celle de l'eau étant prise pour unité :

Acide formique pour 100 en volumes.	Densité à 15 degrés.	Tension superficielle.
—	—	—
6,7	1,019	0,894
13,5	1,038	0,830
20,0	»	0,789
26,5	1,071	0,751
33,5	»	0,725
40,0	1,105	0,705
45,0	»	0,685
53,0	1,130	0,665
100,0	»	0,534

Chaleur de fusion de l'acide formique pour le poids moléculaire 46 : $-2^{Cal},43$ (Berthelot).

Chaleur spécifique entre 24 et 45 degrés = 0,536 et pour le poids moléculaire 24,7 (H. Kopp). Petterson a trouvé entre zéro et 47 degrés : 0,512 et entre zéro et 100 degrés : 0,518 — 0,520.

Chaleur de volatilisation rapportée à un même volume $22^l,32$ sous la pression atmosphérique, pour le poids moléculaire : $4^{Cal},8$ (Berthelot et Ogier).

Chaleur spécifique à l'état gazeux.

Chaleur de dissolution de l'acide solide, cristallisé, dans

$$200 + H^2O^2 : -2^{Cal},35 \text{ à } +6^o \quad \text{(Berthelot).}$$

Chaleur de dissolution, corps gazeux rapporté à un même volume $22^l,32$:

$$C^2H^2O^4 \text{ dégage } 4^{Cal},9.$$

L'acide formique est formé avec dégagement de chaleur depuis des éléments pris sous l'état actuel vers 15 degrés. C diamant, H gazeux, O gazeux :

$$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4 \text{ p, moléculaire } 46 \text{ dégage, le composé étant : } \begin{cases} \text{gazeux..} & 88^{Cal},2. \\ \text{liquide..} & 98^{Cal},0. \\ \text{solide...} & 95^{Cal},5. \end{cases}$$

Il se forme avec absorption de chaleur par l'union de l'oxyde de carbone et de l'eau :

$$C^2O^2 + H^2O^2 = -1^{Cal},4 \text{ (acide liquide et eau liquide),}$$

et avec dégagement de chaleur $+3^{Cal},1$ (union des éléments gazeux).

Sa formation par l'acide carbonique et l'hydrogène a lieu avec absorption de chaleur :

$$C^2O^4 + H^2 \text{ dégage } -5^{Cal},8,$$

union des éléments gazeux rapportés à un même volume $22^l,32\ (1 + \alpha t)$, pression normale.

On peut calculer aussi la chaleur de formation à partir du gaz des marais ou de l'alcool méthylique :

$$C^2H^4 + O^6 = C^2H^2O^4 + H^2O^2 \text{ dégage } \begin{cases} +128^{Cal},9\ldots & \text{gaz.} \\ +143^{Cal},5\ldots & \text{liquide.} \\ +147^{Cal},3\ldots & \text{solide.} \end{cases}$$

$$C^2H^4O^2 + O^4 = C^2H^2O^4 + H^2O^2 \text{ dégage} + 100^{Cal} \text{ (état actuel).}$$

Enfin sa chaleur de combustion, à pression constante, est de 70^{Cal} (liquide).

L'équivalent de réfraction de l'acide formique est, selon Gladstone : 13,40.

Nous avons vu que l'acide formique se mêle à l'eau en toutes proportions. D'après Liebig, il formerait un hydrate $(C^2H^2O^4)^2,H^2O^2$ bouillant à 106 degrés. M. Roscoë a trouvé, en effet, qu'un tel acide bout à la température constante de 107°,1 sous la pression de 760 millimètres et que les mélanges divers d'acide et d'eau sont ramenés à cette composition, et au même point d'ébullition, lorsqu'on les distille sous cette pression. Mais, si l'on effectue la distillation, sous une pression plus forte ou plus faible, la composition du liquide distillé, ou du résidu de la cornue, varie, d'où il résulte que l'acide formique ne forme pas d'hydrate défini. Mais on peut préparer un certain nombre de mélanges d'acide et d'eau, qui ne changent pas de composition, lorsqu'on les distille sous une pression convenablement choisie, et qui doivent, par conséquent, posséder un point d'ébullition constant (Roscoë).

Action de la chaleur. — Elle a surtout été étudiée par M. Berthelot.

L'acide formique maintenu à 260 degrés, en vase clos, pendant huit heures par exemple, se dédouble, peu à peu, en oxyde de carbone et en eau $[C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2]$; cette équation représente l'effet initial de la chaleur ; mais, si l'on prolonge la durée de la chauffe, la décomposition change de caractère et il apparaît de l'acide carbonique et de l'hydrogène à volumes égaux :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2,$$

de telle sorte que le résultat de la destruction complète de l'acide, mis en réaction, est un mélange de ces trois gaz.

La destruction de l'acide formique par la chaleur n'est pas instantanée, elle exige le concours du temps ; aussi ne se manifeste-t-elle point lorsqu'on fait passer ses vapeurs dans un serpentin chauffé, même à 300 degrés (Berthelot).

Mais les agents auxiliaires, tels que la mousse de platine, accélèrent considérablement la décomposition, qui se manifeste alors dès 170 degrés. Elle est si rapide à 260 degrés que l'on détruit la moitié de l'acide que l'on fait passer en vapeur sur le platine.

L'acide formique en dissolution très étendue, à 2 pour 100, éprouve, par une chauffe prolongée, une trace de décomposition dès la température de 175 degrés, avec formation des gaz susmentionnés (Riban).

A 260, comme à 170 degrés, la destruction de l'acide formique anhydre donne naissance à de l'acide carbonique et à de l'hydrogène, à volumes égaux,

sans oxyde de carbone ; le volume de ces gaz est double de celui de la vapeur formique, comme le montre l'équation

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2.$$

Ce dédoublement est accompagné d'un dégagement de chaleur, c'est donc un acide endothermique. M. Berthelot a découvert ce fait capital par des considérations théoriques ; il le démontre à l'aide des dispositions suivantes, qui peuvent servir de type aux déterminations du même genre :

Et d'abord, comme il s'agit de constater un dégagement de chaleur relativement peu considérable, au sein d'une vapeur maintenue à température fixe fort élevée et dont la masse est faible comparée à celle du bain employé pour la

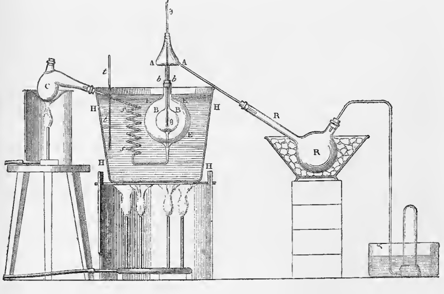


FIG. 1.

maintenir, on entourera l'espace où s'opère la décomposition avec un bain d'air, corps gazeux mauvais conducteur, et dont la masse est comparable à celle de la vapeur qui est le siège du phénomène thermique.

C est une cornue renfermant l'acide formique et chauffée à l'aide d'un bec de gaz. Le col de la cornue est réuni par un bouchon à un serpentin de verre *ss*. Celui-ci se prolonge horizontalement à son extrémité inférieure, puis il remonte, traverse le ballon EEE, dans la partie inférieure duquel il est soudé, et débouche dans un ballon intérieur BB, placé au centre de EEE.

Le ballon EEE est pourvu à sa partie supérieure d'une courte tubulure, traversée en son centre par la tubulure supérieure du ballon intérieur BB ; un bouchon *bb*, coupé en deux moitiés, ferme l'intervalle des deux tubulures.

La tubulure du ballon intérieur remonte un peu plus haut, puis se dilate

en forme d'alambic AA. Par l'ouverture supérieure de cet alambic, s'engage un thermomètre θθ dont la boule arrive vers le centre du ballon BB, un peu au-dessus de quelques fragments de mousse de platine, placés eux-mêmes au-dessus de l'orifice du serpentin.

D'autre part, l'alambic AA est muni d'un tube latéral, par lequel s'échappent les gaz et les vapeurs. Celles-ci se condensent dans le récipient RR ; les gaz sont recueillis plus loin dans une éprouvette placée sur l'eau ou sur le mercure.

Toute la portion de l'appareil située entre la cornue et le récipient est construite en verre et d'une seule pièce, entièrement soudée.

Elle est plongée dans un bain d'huile HHHH, jusqu'au niveau du bouchon *bb*, et maintenue par un support fixe, qui n'a point été figuré, et qui la saisit par la tubulure située entre AA et *bb*.

Voici comment on met en œuvre cet appareil. On chauffe le bain d'huile (ou le bain d'alliage) jusqu'au degré voulu ; on règle alors la combustion et l'on agite l'huile de manière à maintenir cette température fixe. La température est assurée par un thermomètre *tt* placé dans le bain : soit 250 degrés par exemple. Le thermomètre θθ, placé dans le ballon intérieur BB, arrive en même temps à une température fixe, laquelle est généralement inférieure de 2 à 3 degrés à celle du thermomètre placé dans le bain. Cette différence constante résulte de l'existence d'une surface rayonnante extérieure au bain d'huile, à savoir la surface des tubulures.

Quand les thermomètres sont devenus stationnaires, on fait bouillir l'acide ormique contenu dans la cornue; la vapeur s'échauffe dans le serpentin et prend exactement la température du bain, comme l'on peut s'en assurer en supprimant la mousse de platine; les deux thermomètres se mettent alors complètement en équilibre.

Mais, si on laisse en place la mousse de platine, elle détermine la décomposition de la vapeur, avec un dégagement de chaleur très notable (8 à 16 degrés et plus), accusé par le thermomètre θθ, et qui se maintient pendant toute la durée du passage de la vapeur.

On peut modifier un peu ces dispositions et enrouler, par exemple, le serpentin autour du ballon EEE, ce qui donne un peu plus de solidité à l'appareil (Berthelot).

La mousse de platine n'est pas la seule substance susceptible de dédoubler l'acide formique en acide carbonique et hydrogène à volumes égaux. MM. Sainte-Claire Deville et Debray ont montré qu'un certain nombre de corps simples, tels que le rhodium, l'iridium et le ruthénium, obtenus sous forme pulvérulente par la réduction de leurs solutions par le zinc métallique, dédoublent, à la température ordinaire, l'acide formique; cette action continue presque indéfiniment, et, quand elle tend à s'affaiblir, il suffit de laver et de sécher ces métaux au contact de l'air pour voir la décomposition se reproduire, avec son intensité primitive.

L'argent métallique divisé, obtenu par la réduction de ses sels par le zinc, décompose également l'acide formique dilué, mais à la température de 175 degrés (J. Riban).

Le platine et le palladium ne produisent aucun effet sur cet acide, à la température ordinaire.

La décomposition électrolytique de l'acide formique, étendu de son volume d'eau, donne de l'acide carbonique au pôle positif; on doit l'exprimer, suivant M. Bourgoin, par les deux équations suivantes :

1° Action fondamentale du courant :

$$2(C^2H^2O^4) = 2(C^2HO^3 + O) + H^2.$$

2° Action secondaire (oxydation) :

$$2(C^2HO^3 + O) = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Lorsqu'on électrolyse l'acide formique concentré par une batterie de 6 couples, en employant comme électrodes des *lames* de platine, il se dégage au pôle positif un mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'oxygène; lorsque, au contraire, on emploie des *fils* de platine, il se forme 4 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'oxygène (Brester).

L'effluve électrique agit sur l'acide formique comme la chaleur; il le décompose en oxyde de carbone, acide carbonique et hydrogène; ces deux derniers gaz sensiblement à volumes égaux (Maquenne).

L'acide formique traité par l'acide sulfurique se décompose sans noircir en eau et en oxyde de carbone :

$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Le mélange des deux acides s'échauffe et le dégagement gazeux commence, il se ralentit bientôt, et la décomposition complète à froid exigerait une journée, elle s'effectue immédiatement sous l'influence de la chaleur.

Cette réaction fournit le meilleur moyen d'obtenir le gaz oxyde de carbone pur, on y a souvent recours; elle permet d'expliquer l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, attendu que ce dernier se dédouble, d'abord, en acides carbonique et formique.

Lorsque dans l'action du chlorure de soufre sur le formiate de baryte, que nous avons précédemment signalée comme mode d'extraction de cet acide, on n'ajoute pas d'eau, une moitié seulement de l'acide formique passe à la distillation; l'autre se dédouble, sous l'influence du chlorure de soufre, en eau et oxyde de carbone.

Les agents oxydants transforment, aisément, l'acide formique en eau et acide carbonique, aussi est-ce un réducteur puissant :

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2.$$

C'est ainsi que les oxydes d'argent et de mercure le détruisent à l'ébullition et sont ramenés à l'état métallique :

$$2(C^2HO^4Ag) = C^2O^4 + Ag^2 + C^2H^2O^4.$$

Le sublimé corrosif en solution est transformé à chaud en calomel, et consécutivement en mercure métallique, s'il y a excès d'acide formique ; les sels d'or sont également réduits.

Quelques-unes de ces réactions sont utilisées dans l'analyse quantitative et aussi pour caractériser l'acide formique, ou les formiates ; la réduction du nitrate d'argent est d'une grande sensibilité et caractéristique, si l'on opère en liqueur neutre.

La facile décomposition de l'acide formique explique pourquoi on ne le rencontre que dans les oxydations, convenablement ménagées, des matières organiques.

Il est inoxydable à l'air dans les conditions ordinaires ; mais, en présence de noir de platine, il absorbe l'oxygène en produisant une élévation de température susceptible de rendre le métal incandescent. Les vapeurs de l'acide bouillant peuvent être enflammées ; elles brûlent avec une flamme bleue.

Les acides nitrique, chromique, iodique, periodique, etc., le transforment également en acide carbonique et en eau, ces derniers avec dépôt d'iode ; des traces d'acide cyanhydrique empêchent complètement l'oxydation par l'acide iodique, même à 100 degrés (Millon).

En présence de l'acide sulfurique dilué, l'acide formique réduit l'acide nitrique du nitrate d'amyle à l'état de protoxyde d'azote, tandis qu'il se substitue lui-même à cet acide, pour donner du formiate d'amyle (Chapman et Miles Smith).

Cependant l'acide formique résiste à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potasse ; mais ce dernier réactif, additionné d'un carbonate alcalin le transforme à froid en eau et acide carbonique.

L'application d'une douce chaleur suffit pour compléter la réaction, qui devient ainsi applicable au dosage de l'acide formique, comme il est dit plus bas (Péan de Saint-Gilles.)

Le chlore transforme complètement l'acide formique en gaz carbonique et en acide chlorhydrique (Cloëz) :

$$C^2H^2O^4 + Cl^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

Le brome a une action semblable, cependant plus lente et précédée, peut-être, de la formation d'un composé instable C^2HBrO^4, car le brome disparaît dans l'acide formique refroidi sans qu'il se dégage aussitôt de l'acide carbonique ; celui-ci n'apparaît que peu à peu et consécutivement (Berthelot).

D'après MM. Hell et Mülhauser, en présence d'un peu de sulfure de carbone, il se forme avec le brome un produit d'addition cristallisé, qui se décompose déjà à froid en acides bromhydrique et carbonique.

Les alcalis en fusion le convertissent, partiellement, en acide oxalique et hydrogène :

$$2\,(C^2H^2O^4) = C^4H^2O^8 + H^2,$$

et, si l'action est plus profonde, l'acide oxalique se change lui-même en acide carbonique et hydrogène (Péligot, Dumas et Stas).

Dirigé en vapeur sur de la poudre de zinc, chauffée au delà de 300 degrés, il se décompose en hydrogène, gaz des marais et oxyde de carbone (Hans Jahn).

Dérivés.

L'acide formique est un acide monobasique, il donne :

1° Des sels neutres :

$$\text{Équiv. } C^2HMO^4 \text{ ou en atomes } (CHMO^2) \text{ et } (CHO^2)^2M''.$$

2° Des sels acides :

$$C^2HMO^4,C^2H^2O^4.$$

3° Des sels basiques, qui se forment principalement avec les oxydes de cuivre et de plomb.

4° Des éthers :

$$C^mH^n(C^2H^2O^4) \text{ ou atom. } \left\{ \begin{array}{l} COOC^mH^n \\ H \end{array} \right.$$

5° Des amides :

L'amide formique (*formamide*) :

$$C^2H^2O^4,AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^3AzO^2 \text{ ou atom. } \left\{ \begin{array}{l} COAzH^2 \\ H \end{array} \right.$$

et un nitrile (*formonitrile, acide cyanhydrique*) :

$$C^2H^2O^4,AzH^3 - 2H^2O^2 = C^2HAz \text{ ou atom. } \left\{ \begin{array}{l} C \equiv Az \\ H \end{array} \right.$$

Les éthers et les amides ne doivent point nous occuper ici (voy. dans cette *Encyclopédie*, les parties qui leur sont consacrées).

L'oxychlorure formique ou *chlorure de formyle :*

$$C^2HClO^2 \text{ ou atom. } \left\{ \begin{array}{l} COCl \\ H \end{array} \right.$$

n'est pas connu, mais le trichlorure formique C^2HCl^3 n'est autre que le formène trichloré ou chloroforme.

L'anhydride formique :

$$(C^2HO^3)^2 \text{ ou atom. } \left. \begin{array}{l} CHO \\ CHO \end{array} \right\} O$$

n'a point été obtenu, pas plus que les anhydrides mixtes, indiqués par la théorie.

L'acide formique et le chlorure de benzoïle ne réagissent pas à froid, d'après

Gerhardt, et, si l'on chauffe, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se régénère de l'acide benzoïque.

L'acide formique chloré :

$$C^2HClO^4 \text{ ou atom. } \left\{ \begin{matrix} COOH \\ Cl \end{matrix} \right.$$

est encore inconnu, mais l'oxychlorure de carbone :

$$C^2O^2Cl^2 \text{ ou atom. } \left\{ \begin{matrix} COCl \\ Cl \end{matrix} \right.$$

peut être envisagé comme le chlorure de formyle chloré. Cet oxychlorure traité par les alcools donne des éthers formiques chlorés, par exemple :

$$C^4H^4(C^2HClO^4) \text{ ou atom. } \left\{ \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ Cl \end{matrix} \right. .$$

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

D'après M. Jodin, l'acide formique est le seul composé ternaire qui ne puisse pas, associé à l'ammoniaque, à l'acide phosphorique, à la potasse, former des milieux *mycogéniques*, c'est-à-dire dans lesquels peuvent se développer des productions organisées aux dépens du composé ternaire. Mais, si l'on ajoute un principe, tel que le sucre, le mélange devient très mycogénique et l'on trouve qu'une partie de l'acide formique disparaît alors consommé pendant la végétation; mais, l'acide formique *libre* ajouté, dans la proportion d'un millième, à des solutions de sucre les préserve de toute altération. Il ne conserve pas les matières animales.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE.

D'après Péan de Saint-Gilles, l'acide formique peut être dosé par le permanganate de potasse, additionné de carbonate de soude, de manière à opérer en liqueur alcaline, seule condition où cet acide soit transformé à chaud, par le réactif oxydant, en acide carbonique et en eau; l'abaissement du titre de la solution de permanganate employée donnera la proportion d'acide formique.

Comme l'acide oxalique est complètement oxydé par le permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique et que l'acide formique demeure inaltéré dans ces conditions, il en résulte que l'on peut doser successivement, dans une même liqueur, les acides oxalique et formique, ou leurs sels qui s'y trouvent mélangés.

La décomposition de l'acide formique en oxyde de carbone et en eau, par

l'acide sulfurique concentré, étant complète avec l'aide de la chaleur, pourra servir au dosage de cet acide libre ou des formiates, il suffira de mesurer le volume de l'oxyde de carbone recueilli.

La détermination quantitative de l'acide formique, en présence de l'acide acétique, offre plus de difficultés; on l'exécute, d'après MM. Portes et Ruyssen, en faisant réagir la solution formique sur une dissolution de bichlorure de mercure, employée en *excès*, qu'elle réduit à l'état de calomel; la différence entre l'état initial et final de la solution de sublimé, déterminé par le procédé de Personne (iodure de potassium), donnera la quantité d'acide formique. Mais la réaction n'est complète et rapide qu'autant que l'on sature l'acide chlorhydrique à mesure qu'il devient libre, ce que l'on réalise en ajoutant, dès l'origine, un excès d'acétate de soude.

On verse donc, dans un matras contenant 5 grammes d'acétate de soude, 25 centimètres cubes d'une solution à 10 pour 100 du mélange à essayer et l'on y ajoute 200 centimètres cubes de solution de sublimé à 4,5 pour 100; on chauffe une heure à une heure et demie au bain-marie, jusqu'à parfaite limpidité de la liqueur surnageante; puis on amène à 500 centimètres cubes, on filtre et l'on constate, à l'aide d'une burette graduée, combien il faut de liqueur réduite pour saturer 1 gramme d'iodure de potassium.

Par un calcul simple, on arrive à un résultat numérique auquel, d'après les expériences multiples et concordantes des auteurs, il faut, pour exprimer le titre effectif, ajouter une correction d'un quart en plus. Cette méthode de dosage ne saurait donc être considérée comme rigoureuse.

USAGES.

L'acide formique n'a pas d'usages industriels; on l'utilise dans les laboratoires, à cause de ses propriétés réductrices, dans une foule de réactions et notamment pour réduire à l'état métallique, ou pour séparer les métaux précieux, ainsi que Döbereiner l'a proposé le premier. M. Claudet et M. Godinus ont donné des formules d'un bain révélateur pour la photographie où l'acide formique est substitué à l'acide acétique; l'action photogénique est ainsi, paraît-il, considérablement augmentée.

L'acide formique a été employé, avec succès, par M. Delafontaine pour séparer les terres de la Samarskite, en se basant sur la différence de solubilité de leurs formiates.

FORMIATES.

L'acide formique est un acide énergique comparable aux acides minéraux, il décompose les carbonates avec effervescence et attaque les métaux, tels que le fer, le zinc, etc., en présence de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

C'est de tous les acides gras celui qui dégage le plus de chaleur en s'unissant aux bases.

Il est monobasique et ne donne généralement qu'une seule série de sels, les formiates neutres :

En équivalents : C^2HMO^4

et en atomes : $(CHO^2)M' = \left\{ \begin{array}{l} COOM \\ H \end{array} \right.$

ou avec les métaux diatomiques :

$$(CHO^2)^2M'' = \begin{array}{l} HCOO \\ HCOO \end{array} \Big> M''.$$

Les formiates neutres peuvent cependant s'unir à l'acide formique et donner des sels acides (Bineau) :

$$C^2HMO^4, C^2H^2O^4,$$

composés, cristallisés, bien définis, formés avec dégagement de chaleur, mais peu stables.

L'union des oxydes métalliques avec les formiates neutres engendre des sels basiques, qui se forment principalement avec les oxydes de cuivre et de plomb.

Enfin les formiates peuvent s'unir entre eux et donner des sels doubles.

On obtient les formiates en dissolvant les métaux, tels que le fer ou le zinc, les oxydes métalliques et même les carbonates, dans l'acide formique.

Ils sont tous solubles dans l'eau, sauf quelques sels basiques ; le formiate de plomb se dissout difficilement dans l'eau froide. L'alcool dissout aisément le formiate de potasse, les autres sels peuvent être considérés comme presque insolubles dans ce dissolvant.

Les densités des formiates et leur volume moléculaire ont été surtout déterminés par M. Clarke et par M. Schröder.

DENSITÉS ET VOLUMES MOLÉCULAIRES DES FORMIATES.

NOM DU SEL.	FORMULE.	POIDS moleculaire.	ÉTAT DU CORPS.	DENSITÉ.	VOLUME moléculaire.	LIQUIDE EMPLOYÉ.	OBSERVATIONS.
Formiate d'hydrogène (ac. formique)	$C^2H^2O^4$	46	»	1,245 à 0°.	32,4	»	Petterson.
— de lithine	$C^2HLiO^4 + H^2O^2$	70	Cristaux.	1,435	48,8	Pétrole.	Schröder.
	$C^2HLiO^4 + H^2O^2$	70	En poudre.	1,479	47,3	»	Id.
— de soude	C^2HNaO^4	68	»	1,919	35,4	Benzine.	Id.
— de potasse	C^2HKO^4	84	Séché par compres.	1,908	44,0	Huile d'amande.	Id.
— d'ammoniaque	C^2HAmO^4	63	»	1,266	49,8	Id.	Id.
— de baryte	C^2HBaO^4	113,5	Crist. ou en poudre.	3,212 (moyenne).	35,4	Benzine.	Id.
— de strontiane	$C^2HSrO^4 + H^2O^2$	106,3	Id.	2,250 id.	47,5	Id.	Id.
— — anhydre	C^2HSrO^4	88,8	En poudre.	2,667	33,3	Pétrole léger.	Id.
— de chaux	C^2HCaO^4	65,0	Crist. ou en poudre.	2,015 id.	32,3	»	»
— de plomb	C^2HPbO^4	148,5	Id.	4,571 id.	32,5	»	Bödecker et Gieseke. Schröder.
— de cadmium	$C^2HCdO^4 + H^2O^2$	119	Id.	2,441 id.	48,8	»	Bream chez Clarke. Schröder.
— de manganèse	$C^2HMnO^4 + H^2O^2$	90,5	Id.	1,953 id.	46,4	Benzine.	Schröder.
— — anhydre	C^2HMnO^4	72,5	En poudre.	2,205	32,9	Pétrole.	Id.
— de cuivre	$C^2HCuO^4 + 2H^2O^2$	112,8	Crist. ou en poudre.	1,831 id.	62,2	»	Bernhardi et Gehlen. Schröder.
— de cobalt	$C^2HCoO^4 + H^2O^2$	92,5	»	2,118 id.	43,7	»	Stallo chez Clarke. Schröder.
— de nickel	$C^2HNiO^4 + H^2O^2$	92,5	»	2,155	42,9	»	Stallo.
— de zinc	$C^2HZnO^4 + H^2O^2$	95,5	Cristaux.	2,205	43,3	Pétrole.	Schröder.
	$C^2HZnO^4 + H^2O^2$	95,5	»	2,157	44,3	»	Bream chez Clarke.
— — anhydre	C^2HZnO^4	77,5	En poudre.	2,368	32,8	Pétrole.	Schröder.
— de strontiane et de cuivre	$2(C^2HSrO^4 + H^2O^2) + (C^2HCuO^4 + 2H^2O^2)$	163,2	Cristaux.	2,133	76,5	Id.	Id.
— de baryte et de cuivre	$2(C^2HBaO^4) + 2(C^2HCuO^4 + 2H^2O^2)$	169,9	En poudre.	2,747	61,9	Benzine.	Id.

Il ressort principalement de cette étude que le calcium, le strontium, le plomb, le manganèse, le zinc, se substituent à l'hydrogène de l'acide formique, sans changer sensiblement le volume moléculaire. Nous retrouverons des résultats analogues pour les acétates.

Les chaleurs de formation de formiates métalliques ont été déterminées par MM. Berthelot et Thomsen.

Formation des sels solides depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides d'après M. Berthelot :

Acide + base = sel + eau solide.

		Cal.
Formiate	de potassium dégage	+ 25,5.
—	de sodium —	+ 22,3.
—	de baryum —	+ 18,5.
—	de strontium —	+ 16,7.
—	de calcium —	+ 13,5.
—	de manganèse —	+ 7,6.
—	de zinc —	+ 6,2.
—	de cuivre —	+ 5,4.
—	de plomb —	+ 9,1.

Chaleur de formation du formiate d'ammoniaque:

		Cal.
Depuis l'acide hydraté et la base gazeuse.	$C^2H^2O^4 + AzH^3$, dégage	+ 21,0.
Depuis l'acide et la base gazeuse........	— — —	+ 29,0.
Depuis l'oxacide anhydre, l'eau et la base, tous trois gazeux	$C^2O^2 + H^2O^2 + AzH^3$, dégage	+ 31,6.

La production des formiates solides dégage en général plus de chaleur que celle des acétates, l'excès étant de + 4 Cal environ pour les alcalis et l'oxyde de plomb. Aussi l'acide formique déplace-t-il souvent, sinon toujours, l'acide acétique dans les dissolutions (Berthelot).

Chaleur de formation des formiates dans l'état dissous au moyen des acides dissous (1 équivalent dissous dans 2 litres de liqueur vers 15°, d'après MM. Berthelot et Thomsen) :

		Cal.
Formiate	de soude	13,4.
—	de potasse	13,4.
—	d'ammoniaque	11,9.
—	de chaux	13,5.
—	de baryte	13,5.
—	de strontiane	13,5.
—	de manganèse	10,7.
—	de zinc	9,1.
—	de plomb	6,6.
—	de cuivre	6,6.

Tous les formiates soumis à l'action de la chaleur se décomposent et laissent un résidu de carbonate, d'oxyde ou de métal.

Les sels alcalins se changent d'abord en oxalate avec dégagement d'hydrogène (Péligot) :

$$2(C^2HKO^4) = C^4K^2O^8 + 2H;$$

puis, si l'on élève la température, en carbonate alcalin, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone :

$$C^4K^2O^8 = C^2O^2 + C^2K^2O^6.$$

En présence d'un excès d'alcali, on n'aurait que de l'hydrogène pur et un résidu de carbonate.

Les formiates alcalins secs doivent donc être considérés comme de puissants réducteurs, on peut utiliser cette propriété, notamment dans l'analyse au chalumeau. On les a employés également pour la préparation de l'hydrogène pur et sec.

Les sels alcalino-terreux laissent un résidu de carbonate mêlé de charbon ; il se dégage de l'acide carbonique, de l'hydrogène, et des composés organiques plus complexes.

Les sels des métaux lourds laissent pour résidu l'oxyde, et à partir du cuivre le métal; ceux de mercure d'argent, etc., se réduisent, à l'ébullition, avec mise à nu du métal.

Au contact du noir de platine et en présence de l'air, les solutions des formiates alcalins se changent en carbonates (Döbereiner).

L'électrolyse des formiates alcalins donne les mêmes produits que l'acide formique (Bourgoin).

Les dissolutions des formiates métalliques sont généralement détruites par la chaleur en vase clos ; le mécanisme de ces décompositions a été spécialement étudié par M. Riban.

Il chauffe au bain d'huile, à 175 degrés, en tubes scellés, 10 centimètres cubes de solution des divers formiates contenant 5 pour 100 de sel cristallisé. Voici les résultats obtenus, en ce qui concerne les produits gazeux dégagés dans ces réactions :

	FORMIATES															
	de potassium.	de sodium.	d'ammonium.	de barym.	de calcium.	de magnésium.	de manganèse.	de fer au minimum.	de cobalt.	de nickel.	de zinc.	stanneux.	de plomb.	de cuivre.	mercurique.	d'argent.
Durée de la chauffe.	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	41h	75h	72h	98h	96h
Acide carbonique..	cc. 0,0	cc. 0,0	cc. 0,0	cc. 0,0	cc. 0,0	cc. 0,5	cc. 0,2	cc. 1,1	cc. 30,9	cc. 68,9	cc. 90,0	cc. 52,3	cc. 31,9	cc. 91,6	cc. 26,3	cc. 42,5
Hydrogène........	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,3	1,3	27,4	24,0	105,5	52,7	72,3	48,7	0,5	19,3
Oxyde de carbone..	0,0	0,0	4,4	0,0	1,7	3,1	0,7	1,7	1,9	4,7	1,6	1,0	0,0	?	0,5	0,2

L'absence de gaz dans l'action de l'eau sur les formiates de potassium et de sodium, montre que ces composés ne sont point dissociés au sein de l'eau à 175 degrés; car l'acide formique, s'il avait été mis en liberté, aurait donné, à ce grand état de dilution, quelque proportion d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique et d'hydrogène, produits ordinaires de sa décomposition. Il n'en est pas de même pour le sel d'ammoniaque qui se trouve partiellement décomposé à cette température.

Le formiate de baryte demeure inaltéré, tandis que celui de chaux montre ses éléments constituants en voie de destruction.

Les formiates de la série magnésienne sont tous détruits par l'eau, avec une intensité d'autant plus grande que l'on avance dans la série; ici apparaît, outre l'oxyde de carbone, le deuxième mode de décomposition de l'acide formique en acide carbonique et hydrogène; il se produit en même temps de l'oxyde de fer magnétique et des oxydes de cobalt et de nickel en partie réduits à l'état métallique. Le formiate de zinc ne donne point le métal, mais du carbonate de zinc basique, ou un mélange d'oxyde et de carbonate.

Le formiate stanneux est intégralement transformé en protoxyde d'étain noir, amorphe, exempt d'étain métallique, en acide formique régénéré et en acide carbonique et hydrogène à volumes égaux, aucune action secondaire n'ayant absorbé l'un ou l'autre de ces gaz.

Tout se passe dans ces décompositions comme si les formiates se dédoublaient, sous l'action saponifiante de l'eau, en oxyde métallique et acide formique, dédoublable lui-même, sous l'influence de ces oxydes, en gaz carbonique et hydrogène, car l'acide formique seul n'eût donné à cette température que des traces de produits gazeux.

Le formiate de plomb se décompose en acide carbonique, hydrogène et carbonate de plomb; mais nous renvoyons l'étude de la décomposition des sels de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent, en présence de l'eau, à la description individuelle de ces corps que l'on trouvera plus loin.

M. Berthelot a montré comment quelques-unes de ces métamorphoses, étudiées par M. Riban, notamment celles des formiates de cuivre, de mercure et d'argent, peuvent s'expliquer et se coordonner par les relations thermiques des corps qui entrent en réaction.

Tous les formiates chauffés avec de l'acide sulfurique concentré dégagent de l'oxyde de carbone.

Ils réduisent à l'état métallique les dissolutions de mercure, d'argent, d'or, de platine et de palladium; ces réactions sont caractéristiques, elles les distinguent des acétates.

FORMIATE DE POTASSE.

Équiv......... $C^2HKO^4 + xAq.$
Atom......... $(CHO^2)K + xAq.$

Le formiate de potasse cristallise, difficilement, en prismes ou en octaèdres à base rhombe, anhydres et déliquescents; il décrépite quand on le chauffe

et fond à 150 degrés (Souchey et Groll); il se dissout aisément dans l'eau et l'alcool.

Suivant M. Berthelot, le formiate de potasse peut être obtenu facilement cristallisé et hydraté, mais il est déliquescent et dès lors difficile à obtenir dans un état d'hydratation strictement défini. Il perd complètement son eau dans le vide à la température ordinaire.

Les dissolutions de formiate de potasse portées à 80-90, et traversées par un courant de gaz carbonique, sont décomposées d'une façon notable, d'après MM. Naudin et de Montholon, avec dégagement d'acide formique. Il en est de même, mais à un plus faible degré, dans un courant d'air ou d'hydrogène. Ces résultats semblent en contradiction avec ceux qui ont été obtenus plus haut par M. Riban.

Le formiate de potasse chauffé à une température modérée avec un excès d'alcali se transforme en oxalate avec dégagement d'hydrogène :

$$2(C^2HKO^4) = C^4K^2O^8 + 2H.$$

Ce dernier sel plus fortement chauffé se détruit à son tour avec dégagement d'hydrogène et laisse pour résidu du carbonate de potasse (Péligot).

Cette réaction peut être utilisée, ainsi que l'a fait M. R. Pictet, pour la préparation de l'hydrogène pur et sec.

Biformiate de potasse ou formiate acide de potasse.

Équiv......... $C^2HKO^4,C^2H^2O^4$.
Atom......... $(CHO^2)K,CH^2O^2$.

Il se produit lorsqu'on fait dissoudre du formiate neutre de potasse dans de l'acide formique, concentré et chaud, et se dépose en aiguilles cristallines par le refroidissement; il n'a point d'odeur, possède une saveur fortement acide, tombe rapidement en déliquescence et se dissout, abondamment, dans l'acide formique, dans l'alcool et dans l'eau.

Sa dissolution aqueuse, surtout quand elle est très étendue, abandonne une portion de l'acide par l'évaporation au bain-marie. Le sel sec paraît indécomposable par une chaleur de 100 degrés (Bineau).

FORMIATE DE SOUDE.

Équiv......... $C^2HNaO^4 + H^2O^2$.
Atom.......... $(CHO^2)Na + H^2O$.

On l'a obtenu par cristallisation dans l'eau hydraté ou anhydre.

Le sel hydraté cristallise en prismes ou en tables du système rhombique, offrant les faces de l'octaèdre. Il a une saveur à la fois amère et salée ; il est soluble dans deux parties d'eau, insoluble dans l'alcool; ce sel efflorescent perd

complètement son eau dans le vide à la température ordinaire et fond par la chaleur dans son eau de cristallisation (Souchey).

Le sel anhydre cristallise en prismes rhombiques, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il fond à 200 degrés (Souchey et Groll).

Comme le formiate de potasse, celui de soude se change en oxalate par une calcination ménagée en présence d'un excès d'alcali.

Comme le sel de potasse, il demeure inaltéré au sein de l'eau à 175 degrés (Riban).

L'acide formique déplace l'acide acétique dans l'acétate de soude, inversement l'acide acétique chasse l'acide formique du formiate alcalin et il y a partage des bases dans un rapport variable avec l'excès d'acide acétique ; ceci a lieu que l'on opère à sec par distillation, ou bien à froid en dissolution dans l'eau ; celle-ci n'influe pas sur le phénomène (Lescœur).

Cependant la chaleur de formation des formiates est plus grande que celle des acétates. M. Berthelot explique cette contradiction apparente par la production simultanée de biformiate et de biacétate alcalin ; or la génération de ces sels acides dégage de la chaleur, ainsi que le montre l'expérience.

Le formiate de soude forme avec l'acétate un composé défini (Fitz) (voy. *Acétate de soude*).

Au point de vue physiologique, le formiate de soude peut être considéré comme un agent défervescent (Arloing).

Biformiate de soude.

Équiv....... $C^2HNaO^4,C^2H^2O^4$.
Atom........ $(CHO^2)Na,C^2H^2O^2$.

Il peut être obtenu comme le sel de potasse. Ce sont des cristaux confus, d'une saveur fortement acide, très solubles, déliquescents, ils s'effleurissent dans le vide en perdant une partie de leur acide (Bineau).

Il est pour la majeure partie ramené à l'état de sel neutre quand on évapore ses dissolutions.

FORMIATE DE LITHIUM.

Équiv....... $C^2HLiO^4 + H^2O^2$.
Atom........ $CHO^2Li + H^2O$. (Handl.)

Beaux cristaux rhombiques, inaltérables à l'air, aisément solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool et l'éther ; ils perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés (Souchay, et Groll). Rammeslberg dit avoir obtenu ce sel en petits cristaux déliquescents.

FORMIATE D'AMMONIAQUE.

Équiv......... $C^2H(AzH^4)O^4$.
Atom.......... $CHO^2(AzH^4)$.

M. Berthelot, pour l'avoir pur et non décomposé, dessèche le sel, préparé par les procédés ordinaires, sous une cloche contenant de la chaux vive et pleine de gaz ammoniac.

Ce sel cristallise en grosses et longues aiguilles transparentes du système monoclinique; il est fort déliquescent, et n'a aucune réaction acide; sa saveur est fraîche, légèrement piquante. Les cristaux fondent à 120 degrés en perdant un peu d'ammoniaque, puis se décomposent, sans laisser de résidu, en fournissant du formiamide, de l'eau, de l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et de l'acide cyanhydrique.

A 180 degrés le formiate se résout en eau et acide cyanhydrique (Pelouze); la décomposition est d'autant plus complète que l'on chauffe plus brusquement, ce que l'on réalise en faisant passer les vapeurs du formiate à travers un tube chauffé à 200 degrés :

$$C^2H(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^2AzH.$$

Inversement, sous l'influence des acides ou des alcalis hydratés, l'acide cyanhydrique régénère du formiate d'ammoniaque (Bineau, Döbereiner, Pelouze, Souchay et Groll, Heusser, Handl, Brix et Hauer, Berthelot, Riban).

FORMIATE DE THALLIUM.

C^2HO^4Tl, ou en atomes $(CHO^2)Tl$.

Ce sel, très soluble dans l'eau, fond au-dessous de 100 degrés sans se décomposer; il ressemble au formiate de potasse (Lamy, Kulhmann fils).

FORMIATE DE BARYTE.

Équiv......... C^2HBaO^4
Atom......... $(CHO^2)^2Ba$.

Il forme des prismes transparents, anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans 4 à 5 parties d'eau froide, insolubles dans l'alcool. Ses cristaux appartiennent au système rhombique (Bernhardi, H. Kopp, Hausser, Grailich). Densité, 3,193 (Schrœder). Indécomposé au sein de l'eau à 175 degrés (Riban).

FORMIONITRATE DE BARYTE.

Équiv.... $C^2HBaO^4,AzO^6Ba + 2H^2O^2$.

Atom..... $\left\{\begin{matrix} CHO^2 \\ AzO^3 \end{matrix}\right\} Ba + 2H^2O$.

On obtient ce sel en dissolvant, jusqu'à refus, du nitrate de baryum dans une solution saturée et chaude de formiate; le composé double se dépose, en petits cristaux, par le refroidissement.

La dissolution dans l'eau le dédouble, car, si on la soumet à la dialyse, les deux sels se diffusent comme s'ils étaient mélangés (Ingenhœs).

La distillation sèche du formiate de baryte a été complètement étudiée par M. Berthelot, elle engendre du gaz des marais et de l'acide carbonique, conformément à une équation très simple :

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + 2(C^2O^42BaO) + C^2O^4.$$

La formation du gaz des marais répond à un dégagement de chaleur de + 54 calories, elle réalise la synthèse totale de ce carbure fondamental, puisque l'on est parti de l'acide formique résultant lui-même de l'union de l'oxyde de carbone et de l'eau. Il se produit, en outre, de l'éthylène, du propylène et probablement les homologues supérieurs, butylène, amylène et aussi, de l'hydrure d'éthylène, de l'hydrogène et une huile pyrogénée indéterminée; il reste dans le vase distillatoire un mélange de carbonate de baryte et de charbon (Berthelot).

FORMIATE DE STRONTIANE.

Équiv......... $C^2HSrO^4 + H^2O^2$.

Atom......... $(CHO^2)^2Sr + 2H^2O$.

Il cristallise dans le système rhombique; densité, 2,252 (Schrœder); c'est un corps biréfringent à deux axes, double réfraction négative.

Indices de réfraction pour le jaune.		
Maximum.	Moyen.	Minimum.
1,5380	1,5210	1,4838

(Schrauf.)

Ses cristaux offrent l'hémiédrie droite et gauche non superposable, les dissolutions de ce sel laissent déposer les deux espèces de cristaux, non point à poids égaux comme pour le racémate de soude et d'ammoniaque, mais dans un rapport quelconque essentiellement variable.

La dissolution du formiate de strontiane droit ou du formiate gauche ne

possède pas le pouvoir rotatoire et abandonne un mélange de cristaux droits et gauches. C'est donc un nouveau genre d'hémiédrie, sans relation avec le pouvoir rotatoire (Pasteur).

M. Gernès a démontré que si l'on introduit dans des dissolutions sursaturées de formiate de strontiane droit ou gauche, un cristal de formiate gauche ou droit, il ne se déposera que des cristaux de même espèce que l'amorce cristalline introduite, et cela jusqu'à complet épuisement du sel mis en dissolution.

D'après Jacobscn, les facettes hémiédriques ne se formeraient dans les solutions qu'en présence de corps étrangers et surtout d'acide libre, de telle sorte que par des cristallisations successives dans l'eau pure les facettes hémiédriques disparaîtraient de plus en plus. Les cristaux provenant de l'acide formique, dérivé de l'amidon, montreraient leurs facettes hémiédriques sur le côté opposé à celui qui les porte, dans les cristaux préparés avec l'acide obtenu par l'action de l'acide oxalique sur la glycérinc.

Le formiate de strontiane ne perd pas son eau dans le vide à la température ordinaire, mais il l'abandonne complètement dans l'étuve à 100 degrés. Il est aisément soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther (Kopp, Heusser, Berthelot, Pasteur, Grailich).

FORMIATE DE CHAUX.

Équiv........ C^2HCaO^4.
Atom........ $(CHO^2)^2Ca$.

Ce sel est anhydre; on l'obtient par la concentration à chaud de ses dissolutions sous forme de croûtes, constituées par de petits cristaux brillants; par évaporation lente, il cristallise quelquefois en gros cristaux appartenant au système rhombique (Heusser). Dans des circonstances encore indéterminées, il paraît former des octaèdres hydratés qui s'effleurissent rapidement à l'air.

Densité à l'état pulvérisé : 2,021 (Schrœder).

Il est soluble dans 8 à 10 parties d'eau, et à peine plus dans l'eau chaude; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. En se dissolvant dans l'eau, il donne lieu à des effets thermiques, qui semblent montrer qu'il forme un hydrate dans l'état dissous (Berthelot). Trace de décomposition par l'eau à 175 degrés.

Soumis à la distillation sèche, le formiate de chaux donne, entre autres produits, de l'aldéhyde, de l'alcool méthylique et une huile jaune indéterminée (Lieben et Rossi, Linnemann et Zotta, Mulder, Lieben et Patcrno, Friedel et Silva).

Distillé avec le sel de chaux d'un acide organique, il engendre l'aldéhyde correspondante, cette méthode est générale (Piria, Limpricht).

Un mélange de 1 partie de benzoate de sodium et de 2 parties de formiate de chaux secs se transforme, par la fusion, en un mélange de phtalate et d'isophtalate (de Richter) (Heusser, Souchey et Groll).

FORMIATE DE MAGNÉSIE.

Équiv. .... $C^2HMgO^4 + H^2O^2$.
Atom......... $(CHO^2)^2Mg + 2H^2O$.

Suivant Souchey et Groll, il cristallise en prismes rhomboïdeaux microscopiques renfermant 2 équivalents d'eau, et efflorescents. Il est soluble dans 13 parties d'eau, et insoluble dans l'alcool et l'éther. Traces de décomposition par l'eau à 175 degrés.

FORMIATE DE ZINC.

Équiv........ $C^2HZnO^4 + H^2O^2$.
Atom........ $(CHO^2)^2Zn + 2H^2O$.

On l'obtient en dissolvant le zinc ou son oxyde dans l'acide formique. Il forme des cristaux incolores, inaltérables à l'air et dans le vide, mais qui perdent toute leur eau à l'étuve à 150 degrés, non sans éprouver une faible trace de décomposition; en effet, la matière redissoute dans l'eau laisse quelques flocons d'un sel basique (Berthelot). Le formiate de zinc appartient au système monoclinique (Heusser). Densité à l'état de poudre, 2,339 (Schrœder). Il est isomorphe avec les formiates de cadmium et de manganèse, soluble dans 24 parties d'eau à 19 degrés et insoluble dans l'alcool. Chauffé avec de l'eau à 175 degrés, il se décompose en acide carbonique, hydrogène et carbonate basique de zinc, ou mélange de carbonate et d'oxyde; on trouve, en outre, un peu d'oxyde de carbone (Riban).

FORMIATE DOUBLE DE ZINC ET DE BARYTE.

$6(C^2HZnO^4 + H^2O^2), C^2HBaO^4 + H^2O^2$ (1).

Il se dépose d'un mélange de sel de zinc et de baryte en cristaux du système triclinique (Heusser).

FORMIATE DE CADMIUM.

Équiv........... $C^2HCdO^4 + H^2O^2$.
Atom............ $(CHO^2)^2Cd + 2H^2O$.

Il forme des cristaux monocliniques qui, d'après les déterminations de Kopp, Heusser et Handl, sont isomorphes avec les formiates de manganèse, de zinc, de

(1) La répartition de l'eau de cristallisation dans ce sel double et dans quelques-uns de ceux qui suivent doit paraître singulière, mais nous n'avons fait que reproduire ici la notation des auteurs qui les ont décrits.

baryum, de strontium, de calcium, de plomb et de lithium. Il a une saveur douceâtre métallique, il est très soluble dans l'eau.

Les cristaux perdent difficilement leur eau de cristallisation par une chaleur ménagée; fortement chauffés, ils se décomposent brusquement.

FORMIATE DOUBLE DE CADMIUM ET DE BARYTE.

Équiv..... $2(C^2HBaO^4 + 1/2\,H^2O^2)(C^2HCdO^4 + 1/2\,H^2O^2)$.

Il cristallise aisément en prismes monocliniques (Hauer, Brio, Handl).

FORMIATE D'INDIUM.

On l'obtient, par l'évaporation d'une dissolution d'hydrate d'indium dans l'acide formique, en petits cristaux très solubles, déliquescents (E. Mayer).

FORMIATE DE MANGANÈSE.

Équiv........... C^2HMnO^4.
Atom............ $(CHO^2)^2Mn + 2\,H^2O$.

Ce sel s'obtient, ordinairement, à l'état de tables rougeâtres du système monoclinique, qui se réduisent par la chaleur en une poudre blanche.

Il ne perd pas son eau dans le vide à froid, mais il l'abandonne à l'étuve à 120 degrés (Berthelot). Il est soluble dans 15 parties d'eau, insoluble dans l'alcool. Traces de décomposition par l'eau à 175 degrés (Riban).

FORMIATE DE MANGANÈSE ET DE BARYTE.

Équiv........ $5(C^2HMnO^4 + H^2O^2), C^2HBaO^4 + H^2O^2$.

D'après Heusser, on obtient ce sel, isomorphe avec le formiate de manganèse, lorsqu'on fait cristalliser un mélange de formiates de baryte et de manganèse.

FORMIATE FERREUX.

Équiv......... $C^2HFeO^4 + H^2O^2$.
Atom.......... $(CHO^2)^2Fe + 2\,H^2O$.

Pour préparer ce sel, on emplit un ballon de tournure de fer jusques et y compris le col, et l'on y introduit de l'acide formique affaibli ayant 1,021 de densité. On met le ballon en communication avec un réfrigérant ascendant. Après douze à quinze heures d'ébullition, on obtient une liqueur verdâtre qu'on

filtre, pendant qu'elle est encore chaude, et qui abandonne des tables rhomboïdales d'un vert clair.

Le formiate ferreux est très peu soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool. Les solutions aqueuses de ce sel, ne contenant pas un excès d'acide formique libre, se décomposent à l'ébullition avec un dépôt de sous-sel jaune (Scheurer-Kestner).

Chauffé avec l'eau à 175 degrés, il éprouve un commencement de décomposition avec dégagement d'acide carbonique, d'hydrogène, d'oxyde de carbone et dépôt d'oxyde de fer magnétique (Riban).

FORMIATE FERRIQUE.

$$2\,[Fe^2O^3,3\,(C^2HO^3)] + H^2O^2.$$

plus simplement : $Fe^2O^3,3\,(C^2HO^3) + HO$

ou en atom..... $(CHO^2)^6Fe^2 + H^2O.$

L'acide formique dissout assez facilement l'hydrate ferrique récemment précipité, ce qui permet d'obtenir le formiate neutre et, en dissolvant un excès d'oxyde, des sels basiques.

Le formiate ferrique neutre est beaucoup plus stable que l'acétate, il forme des cristaux jaunes, très brillants, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Par la calcination, il dégage un mélange d'acide carbonique, d'eau et d'acide formique et laisse un résidu de peroxyde de fer, qui conserve la forme des cristaux (Scheurer-Kestner).

Le formiate ferrique en s'unissant, à l'azotate, au chlorure, ou à l'acétate ferrique, donne une série de composés découverts, par M. Scheurer-Kestner.

Ces combinaisons peuvent être envisagées comme des sels doubles ou comme des dérivés de l'hydrate de fer hexatomique, elles sont, dès lors, comparables aux éthers polyacides des alcools polyatomiques, et analogues aux combinaisons que produit l'acétate ferrique (voyez aux *Acétates* les considérations développées au sujet de ce dernier).

FORMIATE FERRIQUE BASIQUE.

$$C^2HO^3,2\,Fe^2O^3 + 5\,HO$$

ou en atom..... $(Fe^2)^{VI}\left\{\begin{matrix}CHO^2\\(OH)^5\end{matrix}\right. + 5\,H^2O.$

C'est le précipité, brun jaune, que l'on obtient lorsqu'on fait bouillir les dissolutions de formiates ferreux au contact de l'air (Scheurer-Kestner).

TRIFORMIO-AZOTATE FERRIQUE.

Équiv..... $2Fe^2O^3,AzO^5,3C^4H^3O^3 + 4H^2O^2$

ou $Fe^2O^3AzO^5,Fe^2O^33C^4H^3O^3 + 4H^2O^2$

ou tout autre arrangement.

$$\text{En atom.....} \quad (Fe)^{2\ \mathrm{VI}} \left\{ \begin{array}{l} (CHO^2)^3 \\ AzO^3 \\ (OH)^2 \end{array} \right. + 3H^2O.$$

On l'obtient en oxydant, par l'acide nitrique, ajouté goutte à goutte, une dissolution aqueuse de formiate ferreux chauffée au bain-marie. Cette liqueur fournit, par refroidissement, le sel cristallisé en petits prismes rhomboïdaux, rouges par transparence et à reflets jaune doré. Lorsqu'il a été séparé de son eau mère, il est très instable et se décompose immédiatement, si l'on élève la température.

Il est déliquescent et soluble dans l'alcool.

Sa dissolution aqueuse bouillie se décompose en acides formique et azotique, qui se dégagent, avec formation d'un dépôt ocreux d'oxyde ferrique (Scheurer-Kestner).

DICHLORO-TÉTRA-FORMIATE FERRIQUE.

En équiv..... $Fe^2O^3,HCl,2C^2HO^3 + 2HO$

ou $2[Fe^2O^3,3C^4H^3O^3]Fe^2Cl^3 + 9HO$

ou tout autre arrangement.

$$\text{En atom.......} \quad (Fe^2)^{\mathrm{VI}} \left\{ \begin{array}{l} (CHO^2)^4 \\ Cl^2 \end{array} \right. + 3H^2O.$$

On prépare ce sel en oxydant, par l'acide azotique, du chlorure ferreux dissous dans l'acide formique; la dissolution jaune, provenant de cette opération, abandonnée à elle-même, fournit une cristallisation mamelonnée du corps chloré, rouge jaune, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et qui se dessèche à l'air en formant une poudre brune (Scheurer-Kestner).

DIFORMIODIACÉTO-AZOTATE FERRIQUE.

Pour la description de ce sel, voyez aux *Acétates* les sels doubles formés par l'acétate ferrique.

FORMIATE DE COBALT.

Cristaux confus, rose rouge, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Ils perdent de l'eau par la chaleur en devenant bleus. Chauffés avec de l'eau à 175 degrés, en vase clos, ils se décomposent en acide carbonique et hydrogène

souillés d'un peu d'oxyde de carbone; il se dépose en même temps un mélange de cobalt métallique et d'oxyde (Riban).

FORMIATE DE NICKEL.

Aiguilles vertes, groupées en aigrettes, aisément solubles dans l'eau; elles perdent de l'eau par la chaleur en devenant jaunes. Action de l'eau comme pour le sel de cobalt.

FORMIATE DE CHROME.

L'hydrate de chrome se dissout dans l'acide formique et donne par l'évaporation une masse verte.

FORMIATE URANIQUE.

C'est une masse gommeuse, déliquescente à l'air.

FORMIATE URANEUX.

Le protochlorure d'urane donne avec le formiate de soude un précipité vert, qui se dissout dans un excès de formiate avec une couleur verte, et ne reparaît plus par une nouvelle addition de chlorure. Mais, quand on chauffe le mélange, il se dépose un corps vert grisâtre. Le formiate d'uranyle est une matière incristallisable et déliquescente (Rammelsberg).

FORMIATE D'ALUMINE.

On l'obtient par double échange avec le formiate de baryte et le sulfate d'alumine. C'est un sel très soluble, déliquescent, difficilement cristallisable (gommeux suivant quelques auteurs). Sa dissolution pure ne se décompose pas par la chaleur; mais, si elle contient du sulfate de potasse ou de l'alun, elle dépose à chaud un sel basique qui se dissout de nouveau par le refroidissement.

FORMIATE DE GLUCINE.

La solution sirupeuse ne donne pas de cristaux distincts (Atterberg).

FORMIATE DE CÉRIUM.

En atom..... $(CHO^2)^3Ce$.

Grains arrondis composés d'aiguilles microscopiques que l'on obtient, après quelques minutes, lorsqu'on mélange les solutions de sulfate de cérium et de

formiate d'ammonium. Il est très peu soluble et exige environ 360 parties d'eau froide pour se dissoudre (Séverin Jolin).

FORMIATE DE DIDYME.

En atom..... $(CHO^2)^3Di$.

Poudre cristalline rouge composée d'aiguilles microscopiques. On l'obtient en traitant l'hydrate de didyme par l'acide formique, ou en précipitant un sel de didyme par le formiate d'ammoniaque. Ce sel exige 221 parties d'eau froide pour se dissoudre (Clève).

FORMIATE DE LANTHANE.

En atom..... $(CHO^2)^3La$.

Poudre cristalline blanche, peu soluble, car elle exige 421 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Les formiates de cérium et de didyme ressemblent à celui de lanthane; comme lui, ils sont fort peu solubles. Cette propriété permet de séparer les oxydes de ces métaux de l'yttria et de l'erbine, dont les formiates sont très solubles (Clève).

FORMIATE D'YTTRIUM.

En atom..... $(CHO^2)^3Y + 2H^2O$.

Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en masses arrondies, denses, composées d'aiguilles.

Il ne s'altère pas par la dessiccation sur l'acide sulfurique, mais il perd la totalité de son eau de cristallisation à 100 degrés. Chauffé plus fort, il se gonfle et laisse comme résidu un oxyde volumineux (Clève).

FORMIATE D'ERBIUM.

Obtenu en dissolvant l'oxyde d'erbium dans l'acide formique bouillant, le sel se dépose sous forme de poudre rouge, à peine cristalline, soluble dans l'eau; cette solution donne par l'évaporation sur l'acide sulfurique de beaux cristaux rouges hydratés :

$$(CHO^2)^3Er + 2H^2O.$$

(Clève.)

FORMIATE DE VANADIUM.

L'hydrate de vanadium se dissout dans l'acide formique étendu; la dissolution bleue abandonnée à l'air perd de l'acide formique et devient verte. L'évapo-

ration de la dissolution bleue laisse un résidu de même couleur, opaque et soluble dans l'eau.

FORMIATE DE BISMUTH.

L'oxyde de bismuth donne avec l'acide formique un sel cristallisable, soluble dans l'eau.

FORMIATE STANNEUX.

On le produit en dissolvant l'étain métallique dans l'acide formique étendu; la dissolution évaporée à chaud se prend en gelée et il se sépare de l'hydrate stannique.

L'eau transforme intégralement ce sel, à 175 degrés, en oxyde noir d'étain, en acide formique régénéré, et en acide carbonique et hydrogène à volumes égaux (Riban).

FORMIATE STANNIQUE.

L'oxyde stannique ne se dissout ni à froid ni à chaud dans l'acide formique. Des solutions de chlorure d'étain et de formiate de soude mélangées à froid donnent une liqueur claire; celle-ci, chauffée, laisse déposer un précipité gélatineux qui, avec le temps, devient cristallin au sein du liquide.

FORMIATE DE THORIUM.

En équiv..... $(C^2HO^4)Th + H^2O^2$ (Chydénius).
En atom.... $(CHO^2)^4Th + 3H^2O$ (d'après Clève).

Chydénius l'a obtenu en dissolvant l'hydrate de thorium dans l'acide formique.

Prismes plats, bien développés, efflorescents à l'air. Le sel perd, par dessiccation sur l'acide sulfurique, $2H^2O$ et à 100 degrés $3H^2O$ (Clève).

FORMIATE DE PLOMB.

Équiv........... C^2HPbO^4.
Atom........... $(CHO^2)^2Pb$.

Il s'obtient en saturant l'acide formique par du carbonate de plomb, ou en versant cet acide dans une solution saturée d'acétate de plomb. Il se sépare sous la forme d'aiguilles brillantes, du système rhombique, isomorphes avec le formiate de baryte. On peut aussi le préparer en faisant bouillir une dissolution de glucose avec du peroxyde de plomb.

Densité : 4,610. Il est anhydre ; on a cependant obtenu, dans des circonstances indéterminées, un sel $(C^2HPbO^4) + HO$ perdant son eau à 100 degrés.

Le formiate de plomb a, comme l'acétate, une saveur à la fois douce et astringente. Il est très peu soluble dans l'eau froide et exige pour se dissoudre 63 parties d'eau froide et 5,5 parties d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool.

Le sel sec, chauffé en vase clos à 190 degrés, se décomposerait, suivant Heintz, en hydrogène, acide carbonique et plomb métallique :

$$2\,(C^2HPbO^4) = H^2 + 2\,C^2O^4 + 2\,Pb.$$

Chauffé avec de l'eau à 175 degrés, en tubes scellés, il se dédouble en hydrogène, acide carbonique et carbonate neutre de plomb cristallisé, possédant la même forme cristalline que la cérusite naturelle (Riban):

$$2\,(C^2HPbO^4) + H^2O^2 = C^2O^4 2\,PbO + C^2O^4 + 4\,H.$$

FORMIATE BIBASIQUE DE PLOMB.

Obtenu en dissolvant une molécule d'oxyde de plomb, finement pulvérisé, dans la solution froide ou bouillante d'une molécule de sel neutre ou en ajoutant un équivalent d'alcali à cette solution ; il se dépose en cristaux limpides, incolores et brillants, ressemblant au sel neutre. Il est anhydre et se dissout dans 58,5 parties d'eau froide et 10 parties d'eau bouillante (Barfœd).

FORMIATE TRIBASIQUE DE PLOMB.

Le formiate neutre peut dissoudre beaucoup d'oxyde de plomb et donner un sous-sel soluble et alcalin.

On obtient un formiate basique défini :

$$C^2HPbO^4, 2\,PbO,$$

sous forme d'écailles cristallines, lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une solution tiède de sel neutre, jusqu'à ce qu'elle louchisse, et qu'on laisse refroidir (Berthelot).

Suivant M. Barfœd, on l'obtient également, sous forme de fines aiguilles cristallines, en faisant réagir deux molécules d'oxyde de plomb sur une molécule de sel neutre dissous dans 60 à 70 parties d'eau, et concentrant jusqu'à ce qu'il commence à se déposer un précipité cristallin volumineux. Ou bien l'on ajoute trois ou quatre volumes d'alcool à cette solution ; après plusieurs jours il se forme un précipité blanc volumineux, cristallisé en fines aiguilles soyeuses, soluble dans 25,5 parties d'eau froide et dans 7,5 parties d'eau bouillante.

FORMIATE TÉTRABASIQUE DE PLOMB.

Il paraît exister un formiate tétrabasique (Barfœd), mais il n'a pas été obtenu à l'état pur.

L'insolubilité des formiates de plomb dans l'alcool peut servir à séparer l'acide formique de l'acide acétique, dont le sel neutre et le sel bibasique sont solubles ; on traite le mélange acide par l'oxyde de plomb jusqu'à réaction alcaline, puis on verse dans la liqueur filtrée cinq à six volumes d'alcool, les formiates se précipitent. Il faut éviter de trop prolonger l'action de l'oxyde de plomb, pour qu'il ne se forme pas d'acétate tribasique, insoluble dans l'alcool. D'après M. Ploëhl, on ne saurait compter sur ce mode de séparation, parce qu'il peut se produire une combinaison définie de formiate et d'acétate de plomb, également insoluble dans l'alcool.

On a proposé de séparer de même l'acide formique des acides propionique, butyrique, valérique et caproïque.

FORMOAZOTATE DE PLOMB.

$$3(C^2HPbO^4)AzO^6Pb.$$

Il se dépose, d'une dissolution bouillante et concentrée d'azotate de plomb contenant du formiate, en grandes tables rhombiques, difficilement solubles dans l'eau froide. Si l'on fait cristalliser ce sel dans l'eau, il se décompose (Lucius).

SEL DOUBLE DE FORMIATE ET D'ACÉTATE DE PLOMB.

(Voy. *Acétate de plomb.*)

FORMIATE DE CUIVRE.

$$C^2HCuO^4 + 2H^2O^2$$

ou $$(CHO^2)^2Cu + 4H^2O.$$

Il forme de gros prismes clinorhombiques, efflorescents à l'air. Densité : 1,795 (Kopp, Heusser, Schröder). Il abandonne toute son eau à froid dans le vide, avec une extrême lenteur, et devient anhydre à 120 degrés. Cependant le sel ainsi desséché a perdu une trace d'acide, et sa dissolution laisse quelques flocons insolubles (Berthelot). Il se dissout dans 8 parties d'eau froide et dans 400 parties d'alcool à 86 degrés centésimaux.

La décomposition du formiate de cuivre en présence de l'eau est complexe et varie avec la température et la durée de la chauffe ; elle a été étudiée par M. Riban :

Si l'on fait bouillir, à l'air libre, une dissolution de formiate de cuivre, elle

perd de l'acide formique et il se précipite une poudre vert pâle, insoluble dans l'eau. C'est un formiate de cuivre tribasique analogue à l'acétate tricuivrique, répondant, après dessiccation à 100 degrés, à la formule :

$$C^2HCuO^4,2CuOHO.$$

En prolongeant la chauffe à 100 degrés et en vase clos, on atteint, après deux cents heures, un état limite donné par l'équation totale suivante :

$$4(C^2HCuO^4) + H^2O^2 = C^2O^4 + 2Cu^2O + 3(C^2H^2O^4).$$

L'oxydule de cuivre ainsi obtenu est cristallisé, et l'on n'a comme produit gazeux que de l'acide carbonique pur.

Les solutions du formiate de cuivre chauffées en tubes scellés, à 175 degrés, se décomposent complètement en cuivre métallique, acide carbonique et hydrogène. Cette décomposition, à ne considérer que l'état initial et final, est fort simple et exprimée par l'équation suivante :

$$C^2HCuO^4 = \underbrace{C^2O^4}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} + Cu ;$$

mais en réalité il se produit une série de transformations successives, qui n'ont pu être mises en lumière qu'en étudiant cette décomposition par l'eau en fonction du temps. Elles sont données par les équations suivantes :

$$4(C^2H^2CuO^4) + H^2O^2 = C^2O^4 + 2Cu^2O + 3(C^2H^2O^4).$$
$$C^2O^4 + 2Cu^2O + 3(C^2H^2O^4) = 2H + 2C^2O^4 + 2(C^2H^2O^4) + 2Cu^2O.$$
$$2H + 2C^2O^4 + 2(C^2H^2O^4) + 2Cu^2O = 6H + 4C^2O^4 + 2Cu^2O.$$
$$6H + 4C^2O^4 + 2Cu^2O = 4H + 4C^2O^4 + 4Cu + H^2O^2.$$

C'est-à-dire que le formiate de cuivre se scinde d'abord en acides carbonique, formique et oxydule de cuivre, puis ce dernier, ainsi qu'il est aisé de le montrer directement, dédouble l'acide formique en acide carbonique et hydrogène, et ce gaz enfin réduit, au sein de l'eau, l'oxydule à l'état de cuivre métallique. De telle sorte que le rapport entre les gaz hydrogène et acide carbonique obtenus passe successivement par les valeurs $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$, pour revenir de nouveau à la valeur $\frac{1}{2}$ quand la décomposition est terminée, ainsi qu'il ressort des équations ci-dessus et du tableau inséré aux généralités sur les formiates. L'oxydule et le cuivre obtenus successivement, dans ces réactions, sont cristallisés (Riban).

BIFORMIATE DE CUIVRE.

Équiv. .... $2(C^2HCuO^4),C^2H^2O^4 + 3H^2O^2$.
Atom. .... $(CHO^2)^2Cu + (CH^2O^2) + 3H^2O$.

Il se dépose, de la dissolution du formiate cuivrique dans un excès d'acide formique, sous forme de cristaux du système monoclinique (Hauer).

FORMIATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE BARYTE.

Par le mélange des dissolutions des deux formiates on obtient des cristaux tricliniques d'un vert clair qui répondent, d'après Friedlander, à la formule :

$$\text{Atom.......}\quad (CHO^2)^2Cu + 2[(CHO^2)^2Ba] + 4H^2O.$$

FORMIATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE STRONTIANE.

On a obtenu des mélanges ou des combinaisons de ces deux sels ; l'une d'elles, cristallisant dans le système triclinique, a pour formule :

$$\text{Atom.......}\quad (CHO^2)^2Cu + 2[(CHO^2)^2Sr]$$

(Hausser, Zépharovich).

FORMIATES DE MERCURE.

1° *Formiate mercurique* C^2HHgO^4.

Lorsqu'on dissout, à froid, de l'oxyde de mercure dans l'acide formique étendu, il se produit d'abord du formiate mercurique ; mais celui-ci se transforme bientôt, à la température ordinaire, en formiate mercureux, acide formique et gaz carbonique :

$$4(C^2HHgO^4) = 2(C^2HHg^2O^4) + C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

On peut, néanmoins, isoler le formiate mercurique en dissolvant de l'oxyde dans l'acide formique anhydre et évaporant à zéro dans le vide. Il se dépose en grains blancs, cristallins, décomposables à la température ordinaire (Liebig).

2° *Formiate mercureux* $C^2HHg^2O^4$.

Obtenu comme il est dit ci-dessus, il cristallise en paillettes nacrées, brillantes, grasses au toucher, apparaissant au microscope sous forme de tables carrées ou hexagonales, solubles dans 520 parties d'eau à 17 degrés. Sa dissolution aqueuse se décompose entièrement par l'ébullition en mercure métallique, acide formique et gaz carbonique :

$$2(C^2HHg^2O^4) = 2Hg^2 + C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Les cristaux éprouvent une métamorphose semblable par le choc ou par une chaleur de 100 degrés, et aussi sous l'influence de la lumière et même à l'obscu-

rité, surtout s'ils sont humides. Le sel sec vivement chauffé se décompose avec une très légère détonation (Liebig).

C'est le seul des formiates décomposables en présence de l'eau, à 175 degrés, qui ne donne pas d'hydrogène, sans doute parce que le mercure ou son oxyde ne jouissent point de la propriété de certains oxydes ou métaux, de dédoubler l'acide formique en gaz carbonique et hydrogène (Riban).

Cette facile décomposition du formiate mercurique est souvent mise à profit pour caractériser l'acide formique.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation complète, sur le formiate mercureux sec, il se produit une combinaison, cristalline, blanche, de formiate et de sulfure de mercure qui se détruit en noircissant, avec dégagement d'acide carbonique (Palm).

FORMIATE D'ARGENT.

Équiv.......... C^2HAgO^4.
Atom.......... CHO^4Ag^2.

L'oxyde d'argent se dissout, à froid, dans l'acide formique étendu sans que l'on observe aucune décomposition; l'évaporation de cette dissolution dans le vide, ou bien le mélange de deux solutions moyennement concentrées de formiate alcalin et de nitrate d'argent, laisse déposer de petits cristaux transparents de formiate d'argent. Si les liqueurs ne sont point suffisamment étendues, il apparaît sous forme d'un précipité caséeux (Liebig).

Ce sel noircit rapidement, même à l'obscurité, mais lorsqu'il est humide.

A l'ébullition il se réduit à l'état métallique en produisant de l'acide carbonique :

$$2\,C^2HAgO^4 = 2\,Ag + C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

Cette décomposition est souvent utilisée, depuis Döbereiner, pour déceler l'acide formique; elle est analogue à celle du formiate de mercure, mais elle dégage, en outre, 5 pour 100 de gaz hydrogène résultant de l'action de l'argent métallique sur l'acide formique, qui s'exerce déjà dès la température de 100 degrés (Riban).

A 175 degrés, en vase clos, la décomposition des dissolutions de formiate d'argent offre un tout autre caractère; il se produit de l'argent métallique *cristallisé*, de l'acide carbonique et de l'hydrogène, dans le rapport de 2 à 1 en volume. La décomposition a lieu en deux phases : la première, donnée par l'équation précédente; la deuxième, par celle-ci :

$$2\,Ag + C^2H^2O^4 + C^2O^4 = 2\,Ag + 2\,C^2O^4 + 2\,H,$$

l'argent métallique dédoublant l'acide formique, d'abord mis à nu, en acide carbonique et hydrogène (Riban).

BIBLIOGRAPHIE

ACIDE FORMIQUE ET FORMIATES.

Andreasch. — Formiate d'ammoniaque. *Deutsch. Chem. Gesells.*, t. XII, 973, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 201.

Arloing. — Effets physiologiques du formiate de soude. *Comptes rendus*, LXXXIX, 487.

Arvidson et Œhrn. — *Dissertatio de acido formicarum.* Leipzig, 1777 ou 1782.

Aschoff. — Acide formique dans le pin maritime. *Brandes Arch. Pharm.*, XL, 274.

Al. Atterberg. — Combinaisons du glucinium: formiate, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 157 et 161.

Barfœd. — Sur les formiates de plomb. *Journ. prack. Chem.*, CVIII, 1, et *Bull. Soc. chim.*, XIII, 513.

Barré. — Source nouvelle des premiers termes de la série grasse. *Comptes rendus*, LXVIII, 1222.

Béchamp. — Existence d'acides gras et d'acide formique dans le fruit du Gingko biloba. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 288.

Berthelot. — Action de l'acide formique et de l'acide oxalique sur la glycérine. *Ann. chim. et phys.* [3], XLI, 294.

— Relations entre l'oxyde de carbone et l'acide formique, synthèse et préparation de cet acide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 477, 484.

— Transformation de l'acide formique en carbures d'hydrogène. *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 75.

— Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis. *Ann. chim. et phys.* [3], LXI, 463.

— Chaleur dégagée dans la formation de diverses classes de composés organiques (acide formique, etc.). *Ann. chim. et phys.* [4], VI, 404.

— Appareil pour décomposer l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [4], XIII, 141, et essai de mécanique chimique, I, 272.

— Sur l'oxydation des acides organiques. *Bull. Soc. chim.*, VIII, 390.

— Recherches de thermochimie sur la formation et la décomposition de l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [4], XVIII, 24 et suiv.

— Recherches calorimétriques sur le partage d'une base entre plusieurs acides, etc. *Ann. chim. et phys.* [4], XXX, 484.

— Sur la préparation de l'acide formique cristallisable. *Comptes rendus*, LXXIX, 1435, et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 440.

— Déterminations thermiques sur l'acide formique et les formiates. *Ann. chim. et phys.* [5], IV, 80.

— Sur la chaleur de combustion des acides formique et oxalique. *Ann. chim. et phys.* [5], V, 289.

— Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalins. *Ann. chim. et phys.* [5], VI, 325.

— Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau et déplacements réciproques de ces acides. *Ibid.*, 334.

— Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène. *Ibid.*, 449.

— Chaleur de formation de l'acide formique par l'acétylène. *Ibid.*, IX, 172.

— Nouvelles observations sur le rôle de la pression dans les phénomènes chimiques (formiate de potasse). *Ann. chim. et phys.* [5], XV, 149.

— Observations sur la décomposition des formiates en présence de l'eau. *Comptes rendus*, XCIII, 1051.

— Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, I et II.

Bernhardi. — Formiates : forme cristalline, in *Handb. d. Chem. de Gmelin*, IV, 234.

Berzelius. — Analyse de l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [2], IV, 109, et *Ann. of philosophy*, IX, 105.

Bineau. — Sur les biformiates de potasse et de soude. *Ann. chim. et phys.* [3], XIX, 1 et 291, et [3], XXI, 183.

— Densité de vapeur des acides acétique et formique. *Comptes rendus*, XIX, 767.

— Densité de vapeur de l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], XVIII, 239.

Bolton. — Action des acides organiques sur quelques minéraux. *Chem. News*, XXXVII, 14, 24, 65, 86, 98 et 148.

Bourgoin. — Électrolyse de l'acide formique. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 561.

Bourgoin. — Électrolyse de l'acide formique et des formiates. *Ann. chim. et phys.* [4], XIV, 185.
Brester. — Recherches électrolytiques, acide formique. *Archives néerlandaises*, I, 296, et *Bull. Soc. chim.*, VIII, 23.
Brix et de Hauer. — Forme cristalline des formiates. *Wien. Acad. Ber.*, XLIV, 789.
Brodie. — Synthèse du gaz des marais et de l'acide formique, etc. *Chem. News.*, XXVII, 187, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 74.
Calm. — Densité de vapeur des acides hydratés. *Deutsch. Chem. Gesells.*, XII, 613, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 229.
Campbel. — Acide formique dans le sang et l'urine. *Chem. Gaz.*, 1853, 310, *Jahresber. d. Chem.*, 1853, 436.
Carius. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 50.
Catton. — Synthèse des composés organiques. *Chem. News.*, ann. 1863, et *Bull. Soc. chim.*, II, 374.
Cazeneuve. — Oxydation de l'acide formique par l'oxyde de cuivre ammoniacal. *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 277.
Chapmann. — Nouvelle synthèse de l'acide formique. *Journ. Chem. Soc.* [2], V, 133, et *Ann. chim. et phys.* [4], XI, 492.
— Oxydation de l'acide formique. *Journ. of Chem. Soc.*, 2e série, V, 289, et *Bull. Soc. chim.*, IX, 59.
Chapmann et Miles Smith. — Sur quelques décompositions des acides gras. *Journ. of Chem. Soc.*, VII, 185, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 460.
Chydénius. — Thorine et ses combinaisons, formiates, etc. *Kemisk undersoekning of Thorjad och Thorsalter, Helsingfors*, ann. 1861, et *Bull. Soc. chim.*, I, 130, et *Journ. prack. Chem.*, LXXXIX, 464.
Clarke. — Densité de divers sels (formiates, etc.). *Sill. Amer. Journ.* [3], XVI, 401, et *Jahresb.* (1878), 25.
— Même sujet. *Deutsch. Chem. Gesells.*, 1879, 1398.
Claudet. — Accroissement de l'action photogénique au moyen de l'acide formique. *Comptes rendus*, LV, 375, et *Rép. chim. appliquée*, ann. 1862, 323.
T. Clève. — Recherches sur le didyme, formiates, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 246 et 249.
— Recherches sur l'erbium et l'yttrium, formiates, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 344 et 346.
— Combinaisons du lanthane, formiates, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 199.
— Sur l'erbine. *Comptes rendus*, XCI, 382.
— Combinaisons du thorium, formiates, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 122.
S. Cloez. — Action du chlore sur l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [3], XVII, 297.
Delafontaine. — Sur le terbium et ses composés. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 241.
Deville (Sainte-Claire) et Debray. — Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. *Comptes rendus*, LXXVIII, 1782.
Deyeux. — Acide des fourmis, cité par Fourcroy. *Syst. des conn. chim.*, X, 349.
Duclaux. — Tension superficielle des acides gras. *Ann. chim. et phys.* [5], XIII, 93.
— Distillation des liquides mélangés. *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 322.
Dumas et Stas. — Action des alcalis hydratés sur l'esprit de bois (acide formique). *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 121.
Dumas et Péligot. — Sur l'esprit de bois et les dérivés éthérés qui en proviennent, acide formique, etc. *Ann. chim. et phys.* [2], LVIII, 13.
A. Dupré. — Mode de formation de l'acide formique. *Journ. Chem. Soc.* [2], V, 291, et *Bull. Soc. chim.*, IX, 58.
Döbereiner. — Acide formique et formiates, etc. *Rep. Chem. u. Pharm.* v. Buchner, XV, 425; *Journ.* v. Schweiger, XXXII, 344; *ibid.*, LXIII, 366; *Ann. Chem. u. Pharm.*, III, 141; *ibid.*, XIV, 186 et 14; *ibid.*, LIII, 145.
— Formation artificielle de l'acide formique. *Ann. phys. et chim.* [2], XX, 329, et *Ann. der phys.*, LXXI, 107.
— Sur l'emploi et la préparation de l'acide formique. *Ibid.* [2], LII, 105.
Emmet — Préparation de l'acide formique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXVIII, 249.
Erdmann. — Préparation de l'acide formique. *Journ. prack. Chem.*, XII, 124.
Erlenmeyer. — Rôle oxydant et réducteur de l'eau. *Deutsch. Chem. Gesells.*, X, 634, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 121.
Erlenmeyer et Gutschow. — Transformation du formiate de soude en oxalate. *Chem. centr.*, 1868, 240.
Favre. — Chaleur de formation des composés organiques. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIX, 90.
Fisher (Samuel). — Acide des fourmis. *Phil. Transactions*, V, 2063, ann. 1671.
Fitz. — Sels doubles formés par divers acides gras. *Deutsch. Chem. Gesells.*, 1880, 1312.
Fleury. — Sur la chaleur de combustion de l'acide formique. *Comptes rendus*, LIX, 865

Fourcroy et Vauquelin. — Acide des fourmis. *Ann. du Muséum*, I, 333, et *Phil. Magazine*, XV, 148, ann. 1802.

Frésenius. — Acide formique dans l'eau minérale de Weilbach. *Journ. prack. Chem.* LXX, 1.

Friedel et Sylva. — Production d'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux. *Comptes rendus*, LXXVI, 1545.

Friedlander. — Formiate double de cuivre et de baryte. *Groth Zeitschrift*, III, p. 180.

Froriep. Will. —Acide formique chez les animaux. Note 7, 141 ; *Jahresber. d. Chem.* (1848), 546.

Gehlen.— Acide des fourmis. *Journ. de Schweiger*, 1812, IV, 1, et *Ann. de chim.*, LXXXIII, 208.

Gerhardt. — Tentatives pour obtenir l'anhydride formique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVII, 321.

Gernez. — Sur le formiate de strontiane. *Comptes rendus*, LXVI, 853.

Geuther. — Acide formique dans l'action de l'oxyde de carbone sur l'alcoolate de sodium. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIX, 73.

Gladstone. — Équivalent de réfraction de l'acide formique. *Phil. Magaz.* [4], XXXVI, 311, et *Jahresb.* (1868), 119.

Gmelin. — Acide formique. *Handb.* (4e aufl), IV, 226.

Codinus. — Bain révélateur à l'acide formique. *Bulletin belge de la photographie* et *Rép. de chim. appliquée*, ann. 1863, 324.

Gœbel. — Ac. formique, formiates. *Journ. de Schweiger*, XXXII, 345 ; LXV, 155 ; LXVII, 74.

Gorup-Besanez. — Acide formique dans quelques végétaux. *Rép. pharm.*, 1850, CIV, 29, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXII, 267 ; LXIX, 369. *Journ. prack. Chem.*, XLVII, 191.

Graham. — Écoulement de l'acide formique à divers degrés d'hydratation par des ajutages capillaires. *Philos. Transactions*, ann. 1861, et *Ann. chim. et phys.* [4], I, 139.

Handl. — Formiates. *Wienn. Acad. Ber.*, XXXII, 252 ; *ibid.*, XLII, 747.

Hans Jahn. — Action de la poudre de zinc sur l'acide formique. *Deutsch. Chem. Gesells.*, XIII, 2107, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 328.

Hauer. — Formiate acide cuivre. *Wienn. Acad. Ber.*, XLIII, 548.

Heintz. — Formiate de plomb. *Pogg. Ann.*, LCVIII, 458 et *Jahresb.* (1856), 558.

Hell et Mulhauser. — Action du brome sur l'acide formique. *Deutsch. Chem. Gesells.* (1878), 241.

Hermbstadt. — Sur l'acide des fourmis. *Annales de Crell pour* 1784.

Heusser.— Forme cristalline des formiates. *Pogg. Ann.*, LXXXIII, 37 ; *Wien. Acad. Berichte*, XLIII, 545.

Hierne. — Sur l'acide des fourmis in *Actorum chemicorum Holmensium*, II. Stockholm, 1753, in-8°.

Hlasiwetz. — Sur la racine de Burgrane (Ononis Spinosa). *Journ. prak. Chem.*, LXV, 419, et *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 375.

Hurtz. — Sur le dérivé sulfuré qui prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le formiate de plomb. *Journ. of chem. Soc.*, XV, 278, et *Bull. Soc. chim.*, 1863, 415.

Ingenhoes. — Sur l'état des sels en dissolution. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 1678, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 230.

Jacobsen. — Formiate de strontiane. *Pogg. Ann.*, CXIII, 493.

Jodin. — Sur quelques propriétés de l'acide formique. *Comptes rendus*, LXI, 179, et *Bull. Soc. chim.*, V, 450.

Jolin (Séverin). — Sur les combinaisons du cérium, formiates, etc. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 533 et 540.

Klinger. — Acide formique dans la fermentation de l'urine diabétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CVI, 13.

Kolbe et Schmidt. — Transformation de l'acide carbonique en acide formique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 251, et *Rép. chim. pure*, 1862, 142.

Konowaloff. — Point d'ébullition des liquides mélangés. *Ann. Phys. u. Chem.* [2], XIV, 34.

H. Kopp. — Formiates, forme cristalline. *Enleit. in die cristallographia*, 265, 310.

Kraus. — Acide formique dans l'action de la potasse sur l'esculétine et l'acide atropique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 242.

Krœmer et Grodski. — Sur les acides du vinaigre de bois. *Liebigs Ann. chem.*, CXCIV, 23, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 138.

F. Kuhlmann. — Formiate de thallium. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 431, et *Bull. Soc. chim.*, I, 330.

Lamy. — Formiate de thallium. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 433.

Landolt. — Tension de vapeur de l'acide formique. *Pogg. Ann.*, Suppl., VI, 156.

Langhain, Tragus, Branfeld, Bauhain, cités dans le *Dict.* de Macquer, trad. franç., 1810.

Laurent et Weppen. — Présence de l'acide formique dans l'essence de térébenthine, cité par Gerhardt, *Traité de chim. organ.*, I, 225.

LAURENT. — Formiate de plomb formé à l'air par le plomb et l'essence de térébenthine. *Rev. self.*, X, 126.
— *Journ. prak. Chem.*, XXVII, 316.
LEHMANN. — Acide formique dans l'eau minérale de Marienbad. *Journ. prak. Chem.*, CXV, 457.
LESCOEUR. — Sur le déplacement mutuel des acides acétique et formique. *Comptes rendus*, LXXX, 563, et *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 259.
LIEBEN. — Acide formique dans l'action de l'oxyde de carbone sur la soude. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXII, 326.
— Combinaisons du chlorure de calcium avec les acides gras. *Monats. f. Chem.*, I, 919, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 339.
LIEBEN et PATERNO. — Distillation sèche du formiate de calcium. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVII, 293, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 11.
LIEBEN et ROSSI. — Transformation de l'acide formique en alcool méthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLVIII, 187 et *Ann. chim. et phys.* [4], XXIV, 223.
LIEBIG. — Acide formique et formiates. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XVII, 69 ; *Pogg. Ann.*, III, 207.
LIMPRICHT. — Acide thioformique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVIII, 117.
— Transformation des acides en aldéhydes (formiate de chaux). *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCVII, 368.
LINNEMANN. — Distillation du formiate de chaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLVII, 119, et *Bull. Soc. chim.*, XV, 72.
LINNEMANN et DE ZOTTA. — Réduction de l'acide formique en aldéhyde et alcool méthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XVII, 160.
LŒW. — Production synthétique d'acide formique. *Deuts. Chem. Gesells.*, XIII, 324, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 479.
LORIN. — Acide formique ; préparation. *Bull. Soc. chim.*, V, 7.
— Action réciproque de l'acide oxalique et des alcools polyatomiques ; préparation de l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIX, 367 ; *Comptes rendus*, LXI, 382 ; LXXVII, 129 et 363 ; LXXX, 1328 ; LXXXI, 270 ; LXXXIV, 1136 ; XCII, 1420 ; XCIII, 1143.
LUCIUS. — Formioazotate de plomb. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIII, 105 et 114.
LUDWIG. — Oxydation de l'éthylène, acide formique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXII, 47, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 510.
LUDWIG et MAUTHNER. — Présence de l'acide formique dans les eaux de Carlsbad. *Mins. Petr. Mitth.* [2], II, 269.
MALY. — Nouvelle synthèse de l'acide formique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXV, 118, et *Bull. Soc. chim.*, VI, 59.
MAQUENNE. — Décomposition de l'acide formique par l'effluve. *Comptes rendus*, XCVI, 63, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 306.
MARGRAFF. — Observations sur l'huile qu'on peut exprimer des fourmis, avec quelques essais sur l'acide des mêmes insectes. *Mém. Acad. sc. Berlin*, 38 à 46 (1749), et *Opuscules de Margraff*, I, 291.
MASLY. — Acide formique dans la réduction des matières organiques par l'iode ou l'acide iodhydrique. *Chem. centr.*, 576 (1869).
MERZ et TIBIRÇA. — Sur la préparation de l'acide formique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 2117, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 255 ; *Deuts. chem. Gesells.*, XIII, 23, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 478.
MERZ et WEITH. — Même sujet. *Deuts. chem. Gesells.*, 718 (1880).
E. MEYER. — Recherches sur l'indium (formiates, etc.). *Ann. Chem. u. Pharm.*, CL, 137, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 232.
MILLON. — Oxydation des substances organiques par l'acide iodique. *Comptes rendus*, XIX. 271.
MULDER. — Distillation sèche du formiate de chaux. *Zeits. f. Chem.*, nouv. sér., IV, 265, et *Bull. Soc. chim.*, XI, 320.
NAUDIN et DE MONTHOLON. — Décomposition du formiate de potasse dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène. *Comptes rendus*, LXXXIII, 345, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 122.
OPPENHEIM. — Chaleur de combustion de l'acide formique. *Bull. Soc. chim.*, II, 419.
OSTWALD. — Affinité relative de l'acide formique. *Journ. prak. Chem.* [2], XVIII, 328 et 371.
OTHMAR et ZEIDLER. — Oxydation de l'éthylène par le permanganate de potasse. *Wienn. Akad, Ber.* (2. abth.), LXXVIII, 452, et *Jahresb.*, 452 (1879).
PAGLIANI. — Formiate de soude, chaleur spécifique. *Jahresb.*, 101 et 106 (1882).
PALM. — Combinaison de sulfure et de formiate de mercure. *Chem. centr.*, 120 (1863).
PASTEUR. — Relation entre la forme cristalline, la composition chimique et le pouvoir rotatoire (formiate de strontiane). *Ann. chim. et phys.* [3], XXXI, 98.

Pasteur. — Sur le dimorphisme dans les substances actives (formiate de strontiane). *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 419, et L, 178.
— Sur les modes d'accroissement des cristaux et les causes des variations des formes secondaires. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 25.
Pauls. — Présence de l'acide formique dans les feuilles du pin et du sapin. *Jahresber. prak. Pharm.*, XXIII, 1.
Péan de Saint-Gilles. — Propriétés oxydantes du permanganate de potasse, action sur l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 388.
Péligot. — Décomposition du formiate de potasse par la chaleur. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 220.
Pelouze. — Sur la transformation de l'acide cyanhydrique et des cyanures en ammoniaque et acide formique. *Ann. chim. et phys.* [2], XLVIII, 399.
Pettenkoffer. — Acide formique dans l'eau minérale de Pringhofen. *Kastn. Arch.*, VII, 104.
Petterson. — Déterminations thermiques et volumétriques. *Deuts. chem. Gesells.*, 1718 (1879); *Journ. prak. Chem.* [2], XXIV, 293.
Petterson et Ekstrand. — Densité de vapeur de l'acide formique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1191 (1880).
Piria. — Sur la transformation de quelques acides en aldéhydes correspondants. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVIII, 113.
Plöchl. — Sel double de formiate et d'acétate de plomb. *Deuts. chem. Gesells.*, XIII, 1645, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 76.
Portes et Ruyssen. — Dosage volumétrique de l'acide formique. *Comptes rendus*, LXXXII, 1504.
Rammelsberg. — Formiate de lithine. *Pogg. Ann.*, LXVI, 79.
— Formiates d'urane. *Pogg. Ann.*, LIX, 34.
Raoult. — Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques. *Comptes rendus*, XCIV, 1517, et *ibid.*, XCV, 1030.
Redtenbacher. — Acide formique dans le bois du pinastre. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XLVII, 148.
Reis (A. de). — Chaleur spécifique de l'acide formique. *Ann. Phys. und Chem.* [2], XIII, 447 à 465, et *Jahresb.*, 1093 (1881).
Riban (J.). — Décomposition des formiates métalliques en présence de l'eau. *Comptes rendus*, XCIII, 1023, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 108.
— Même sujet. Formiates de cuivre, de mercure et d'argent. *Comptes rendus*, XCIII, 1082.
Richter. — Sur l'acide des fourmis. *Gelhen's Journ.*, IV, 7 (1793).
— (V. de). — Action du formiate de sodium sur l'acide benzoïque. *Deuts. chem. Gesells.*, VI, 876, et *Bull. Soc. chim.*, XX, 555.
Rochleder. — Acide formique dans l'action de la potasse sur les substances pectiques et le tanin. *Chem. centr.*, 716, 724 (1869).
Rodenbeck. — Constantes capillaires de l'acide formique. *Ann. der Phys.*, XI, 177 à 209.
Roscoé. — Sur la composition des acides aqueux dont le point d'ébullition est constant. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXVI, 203, et *Rép. de chim. pure*, 244 (1861).
— Même sujet. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXV, 319, et *Rép. chim. pure*, 317 (1863).
Rose. — Sur la réduction des sels de mercure par l'acide formique. *Pogg. Ann.*, CVI, 500.
Romburgh (van). — Sur la diformine de la glycérine. *Comptes rendus*, XCIII, 847.
Royer (E.). — Réduction de l'acide carbonique en acide formique. *Comptes rendus*, LXIX, 1374, et LXX, 731.
Scheerer. — Acide formique dans la sueur de l'homme et le guano. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIX, 196.
— Présence de l'acide formique dans les animaux, les végétaux et dans les eaux minérales de Brückenau. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCIX, 257 (nouv. série, XXIII), et *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 111.
Schœnbein. — Action de l'ozone sur l'éthylène, nouvelle formation d'acide formique. *Journ. prak. Chem.*, CV, 240, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 456.
Scheurer-Kestner. — Combinaisons du fer avec l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVIII, 480.
Schottin. — *Jahresb. d. Chem.*, 704 (1852).
Schröder. — Volumes moléculaires des formiates. *Deuts. Chem. Gesells.*, 21 à 27 (1881).
Séménoff. — Densité et volume moléculaire de l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [4], VI, 120.
Skraup. — Formation d'acide formique dans l'hydrogénation de la cinchonine. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 311, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 519.
Souchay et Groll. — Combinaisons de l'acide formique avec les alcalis et les terres alcalines. *Journ. prak. Chem.*, LXXVI, 470, et *Rép. de chim. pure*, 559 (1859).
Stenhouse. — Préparation de l'acide formique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXV, 301.

SUERSEN. — Acide des fourmis. *Gelhen's Journ.*, IV, 1 (1805).
THOMSEN. — Sur la formation et la décomposition de l'acide formique. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 957, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 206.
TOLLENS et KEMP. — Production de formiate d'allyle dans la préparation de l'acide formique. *Zeitsch. f. Chem.* (nouv. sér.), II, 498, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 347.
TOLLENS et WEBER. — Sur le formiate d'allyle dans la préparation de l'acide formique. *Bull. Soc. chim.*, X, 83.
VINCENT. — Distillation en vase clos des mélasses de vinasses de betteraves. *Comptes rendus*, LXXXIV, 214.
VULPIUS. — Solubilité du soufre et du phosphore dans l'acide formique. *Arch. f. Pharm.* [3], XIII, 38 et 229.
WANKLYN. — Acide formique dans l'oxydation de la tyrosine. *Chem. centr.*, 648 (1869).
WEPPEN. — Acide formique dans la térébenthine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XLI, 294.
WIGGERS. — Acide formique dans la térébenthine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 235.
WURTZ. — Action de l'éther cyanique sur l'acide formique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 55.
ZÉPHAROWITCH. — Forme cristalline du formiate double de strontiane et de cuivre. *Wien. Acad. Berichte*, XLIII, 845.

CHAPITRE II

ACIDE ACÉTIQUE ET SES DÉRIVÉS

Par M. J. RIBAN.

§ 1er.

ACIDE ACÉTIQUE.

Équiv....... $C^4H^4O^4$.
Atom........ $C^2H^4O^2 = CH^3 - CO^2H$.

	Poids moléculaire.	Composition centésimale.
C^4	24	40,00
H^4	4	6,67
O^4	32	53,33
	60	100,00

HISTORIQUE.

L'acide acétique à l'état impur et en dissolution dans l'eau, constituant le vinaigre, est connu depuis la plus haute antiquité. Moïse en fait mention, et l'on parle dans les proverbes de Salomon de sa propriété de faire effervescence lorsqu'on le verse sur certaines substances. Plutarque, Galien, Pline, Tite-Live, Vitruve, citent encore ce fait. Les alchimistes l'ont séparé des impuretés qui l'accompagnent, car Geber, dans son *Traité de Investigatione Magistorii*, a expressément dit qu'on le purifie et l'améliore par distillation.

Au quinzième siècle Basile Valentin prépare, par la distillation du verdet, l'acide acétique plus concentré, vinaigre radical (*acetum radicale, spiritus Veneris*).

Vers 1697, Stahl décrit diverses méthodes pour l'obtenir dans un grand état de concentration : il soumet, par exemple, l'acide faible à des congélations successives, puis décante les parties non solidifiées qui se trouvent ainsi plus riches en acide. Plus tard, dans son *Specimen Becherianum*, publié en 1702, il sature l'acide par un alcali, évapore à sec, puis distille avec de l'acide sulfurique. Dans un ouvrage édité en 1723, il fait observer que l'acide sulfurique donne un produit semblable avec le sucre de plomb et que l'acide acétique est inflammable.

Le marquis de Lauragais, en 1759, trouva que l'acide concentré est susceptible de cristalliser, et Durande, en rédigeant le *Manuel de chimie de Morveau* (1777), l'appelle *vinaigre glacial*, expression encore usitée de nos jours.

Courtanvaux, en 1762, s'est aussi occupé de la concentration et de la congélation du vinaigre radical.

En 1772, Westendorf substitue l'acétate de soude à l'acétate de potasse dans la préparation de l'acide acétique par la méthode de Stahl.

Lowitz, en 1789, imagine un procédé de concentration de l'acide acétique, qui consiste à humecter du charbon de bois en poudre avec l'acide faible et à chauffer à 100 degrés; l'eau passe d'abord, puis, en élevant la température, il distille un acide concentré; par des rectifications réitérées sur le charbon on arrive à l'obtenir cristallisable par le refroidissement.

La production de l'acide acétique, par la distillation du bois et d'autres fibres végétales, est fort ancienne, car Glauber, dans son *Furni novi philosophici*, dit que le vinaigre du bois est une substance, déjà bien connue de son temps, ne différant pas beaucoup du vinaigre ordinaire, et qu'on rend aussi bonne que lui par distillation; pour ces motifs, on la désignait sous le nom d'*acetum lignorum*.

Boyle identifie, d'une façon plus explicite, l'acide du bois avec celui du vinaigre en démontrant qu'il décompose les carbonates alcalins avec effervescence, qu'il dissout le corail (carbonate calcaire) et qu'il s'unit au plomb calciné pour donner du sucre de Saturne.

Fourcroy et Vauquelin, vers 1800, montrent encore que l'acide pyroligneux, obtenu par la distillation sèche du bois, du sucre, de la gomme, n'est que de l'acide acétique souillé de matières empyreumatiques. L'acide que l'on extrait du vinaigre, du bois, de la distillation de l'acétate de cuivre, etc., était donc considéré comme une seule et même substance; on le désignait, depuis longtemps, sous le nom d'acide acéteux; celui que l'on prépare avec l'acétate de cuivre représentait le même acide à un plus grand état de concentration. Antérieurement, vers 1785, Berthollet crut entrevoir que le vinaigre radical était plus oxygéné que l'acide acéteux ordinaire. Il fit observer, notamment, que le résidu de la distillation sèche de l'acétate de cuivre étant du cuivre métallique, l'acide acéteux, en se dégageant, avait dû absorber l'oxygène de l'oxyde pour former un acide acéteux peroxygéné. Il appelle dès lors le vinaigre radical acide acétique.

L'opinion de Berthollet fut généralement adoptée par les chimistes. Cependant Adet, en 1798, la contesta en montrant le premier qu'il se dégage dans la distillation de l'acétate de cuivre, indépendamment de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, et que d'ailleurs l'acide acéteux distillé sur un corps oxydant, le peroxyde de manganèse, ne lui prend pas d'oxygène. Les conclusions d'Adet parurent hasardées et l'on aima mieux se ranger à l'opinion de Berthollet, que les expériences erronées de Chaptal et de Dabit venaient de confirmer.

C'est à Darracq que nous devons d'avoir levé tous les doutes à ce sujet; après avoir répété les expériences d'Adet, qu'il trouva fort exactes, il montra lui-même, notamment, que les acides acéteux et acétique, amenés à une même pesanteur spécifique, forment des sels identiques avec les bases alcalines ou terreuses,

et que les sels alcalins, obtenus avec ces deux acides, donnent par leur calcination, les mêmes quantités de charbon pour résidu et le même poids de substances volatiles. Il montra, en outre, que l'acide acéteux peut être converti, graduellement, en acide acétique par des distillations successives sur un corps déshydratant, le chlorure de calcium, de telle sorte que ces deux produits ne constituent qu'une seule substance à des degrés d'hydratation différents.

Proust, qui ignorait les mémoires de Darracq, publiait de son côté des expériences qui le conduisaient aux mêmes conclusions.

Dès lors, comme il n'existait plus qu'un seul acide, la dénomination d'acide acéteux disparut pour être remplacée, désormais, par celle d'acide acétique, conforme aux règles de la nouvelle nomenclature en présence d'un acide unique.

Les matières animales, soumises à la distillation, donnent un produit que Berthollet considéra comme un acide particulier et qu'il désigna sous le nom d'acide zoonique; mais Thénard démontra, en 1802, que ce corps est identique avec l'acide du vinaigre et avec celui qu'on retire de la distillation du bois.

Au milieu des discussions auxquelles venait de donner lieu l'acide acétique, Lavoisier (en 1784?) établissait des faits d'une haute importance, à savoir : que l'acide du vinaigre est formé de charbon, d'hydrogène et d'oxygène, qu'il est le résultat de l'oxydation de l'alcool du vin, qu'il y a absorption d'oxygène atmosphérique pendant cette transformation, qui pourra être effectuée par tout autre moyen d'oxydation.

Les premières tentatives pour établir la composition de l'acide acétique ont été faites par Huggins, mais la science n'était pas assez avancée pour que ces résultats aient quelque valeur. Gay-Lussac et Thénard, en brûlant l'acétate de baryte par le chlorate de potasse, le transforment en eau et acide carbonique, et donnent approximativement sa composition ; mais c'est Berzelius qui a établi, d'une façon rigoureuse, la composition centésimale et le poids moléculaire de l'acide acétique ainsi que les faits principaux relatifs à sa nature (1814).

Comme de Saussure déterminait, à la même époque, la composition de l'alcool, il devint possible d'expliquer sa transformation en acide acétique, mais on croyait alors qu'elle s'effectuait avec dégagement d'acide carbonique ; Döbereiner montra qu'elle ne produit que de l'acide acétique et de l'eau et détermina la quantité d'oxygène nécessaire à la réaction.

Ainsi se trouvait établie, d'une manière définitive, la relation entre l'acide acétique et l'alcool.

ÉTAT NATUREL.

On rencontre souvent l'acide acétique dans la nature, à l'état de liberté, en combinaison avec les bases, ou uni avec les alcools formant des éthers.

D'après les expériences, fort anciennes, de Vauquelin, d'Hermbstädt et de quelques autres auteurs, il existe en petite quantité à l'état libre, ou combiné avec les alcalis et la chaux, dans les liquides d'un grand nombre de plantes ou d'arbres, tels que le frêne, le hêtre, le chêne, etc.

L'eau, distillée sur certaines plantes, doit en partie son acidité à la présence de l'acide acétique ; c'est ainsi que Hantz l'a isolé des fleurs de la *Matricaria*

chamonilla ou de l'*Origanum majorana;* Wunder, de l'*Anthemis nobilis*, du *Cardamomon*, du *Carvi*, du *Fenouil*, du *Semen contra;* Erlenmeyer et Hell, de la racine de la *Valériane;* Moro, de l'écorce du *Viburnum opulus;* Gorup-Besanez, des fruits du *Tamarin*, et Grünzweig, du *Caroubier;* Béchamp, de celui du *Gincko biloba*.

On rencontre encore l'acide acétique, à l'état de triacétine de la glycérine, dans l'huile des fruits du *Fusain* et de l'*Evonymus Europeus*, dans l'huile de croton (Schweitzer, Geuther et Fröhlich). Son éther octylique constitue les essences d'*Heracleum giganteum* (Franchimont et Zincke) et d'*Heracleum spondilium* (Zincke). Son éther sycocérylique existe dans la résine du *Ficus rubiginosa* (Waren de la Rue et H. Muller).

L'acide acétique a été trouvé dans un certain nombre de liquides animaux. Dans le liquide musculaire, dans la sueur et l'urine de l'homme (Scheerer, Schottin, Thudicum), dans l'urine de la vache, dans la bile (Bulinsky, Dogiel).

Il existe enfin dans les produits les plus divers : dans la décoction de tan, dans la tourbe, dans les bois humides, dans les huiles empyreumatiques (Wetherill, Braconnot, A. Vogel, Ebelmen), dans le guano (Lucius) et dans plusieurs eaux minérales (Scheerer, Vogel). Boussingault a aussi extrait de l'acide acétique de l'embryon de plusieurs graines, notamment de celles des légumineuses.

FORMATION.

L'acide acétique se forme dans l'action de l'oxygène libre ou des agents oxydants sur l'alcool, ainsi que Lavoisier l'a indiqué le premier. Il se produit d'abord de l'aldéhyde et consécutivement de l'acide acétique (Döbereiner, Liebig et Wœhler) :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$
$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

L'oxygène seul, à moins qu'il ne soit à l'état d'ozone, n'oxyde pas l'alcool, mais en présence de corps poreux spéciaux, comme le platine, il agit avec une grande énergie, et ce fait peut être aisément constaté. Il suffit de faire rougir une spirale de platine, puis de la plonger encore chaude dans l'atmosphère d'un vase contenant de l'alcool ; celui-ci s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air, et la chaleur dégagée est telle que le fil de platine rougit; le liquide contient maintenant, entre autres produits, de l'acide acétique.

On peut réaliser, plus promptement et d'une manière plus efficace, la même expérience en versant, goutte à goutte, de l'alcool sur du noir de platine ; l'oxydation est alors si vive que l'alcool peut s'enflammer; on la rend plus régulière en humectant, au préalable, le noir de platine avec de l'eau.

Dans ces diverses manières d'opérer il se produit simultanément de l'aldéhyde et de l'acide acétique, qui par leur action sur l'alcool inattaqué engendrent en même temps de l'éther acétique et de l'acétal.

La transformation de l'alcool en acide acétique, par l'oxygène de l'air, se produit encore sous l'influence d'un cryptogame, le *Mycoderma aceti*, qui se pré-

sente à nous (fig. 2) sous forme de chapelets d'articles, en général étranglés vers le milieu, et dont le diamètre, un peu variable suivant les conditions où il s'est formé, est en moyenne de $1\mu,5$.

Si l'on ensemence cet être vivant à la surface d'un liquide alcoolique faible, maintenu entre 20 et 30 degrés, et contenant des sels et quelques matières azotées nécessaires à son existence, on le voit se développer et se multiplier à la surface du liquide, au point d'y former finalement un voile, *la fleur ou mère de vinaigre*, qui n'est qu'un amas de cellules du mycoderme enchevêtrées. Celui-ci, étant un être aérobie, s'empare de l'oxygène de l'air qui brûle à son aide l'alcool sous-jacent et le transforme en acide acétique. Ce phénomène est donc

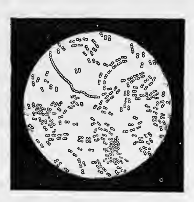


Fig. 2. — *Mycoderma aceti.*

corrélatif de la vie du cryptogame. Le *Mycoderma aceti* étant aérobie, si on le noie dans le liquide alcoolique, périt, ou change de nature, et l'acétification s'arrête aussitôt; si on le laisse au contraire prospérer à la surface, après avoir transformé tout l'alcool en acide acétique, il brûle à son tour cet acide avec dégagement de gaz carbonique $[C^4H^4O^4 + O^8 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2]$ de telle façon que la proportion d'acide acétique, après être passée par un maximum, tend à décroître de plus en plus, si on laisse le ferment continuer son action au delà du terme nécessaire.

Tels sont les phénomènes qui se passent dans la production, aux dépens de l'alcool du vin, de l'acide acétique dilué et impur désigné sous le nom de vinaigre. Le mycoderme vivant à la surface y a été déposé intentionnellement ou est venu de l'air, si riche en germes de toute sorte; il trouve dans le vin, l'alcool, les matières azotées, les sels favorables à son développement.

On connaissait depuis longtemps un grand nombre de faits mystérieux relatifs à la fermentation acétique, mais ce sont les beaux travaux de M. Pasteur qui nous ont fait connaître la véritable signification de ces phénomènes, l'être qui les produit, ses conditions d'existence, etc.

La condition essentielle pour une bonne fermentation acétique est que les liquides ne renferment que 2 à 3 pour 100 d'alcool, des doses très supérieures seraient nuisibles au ferment. La présence de l'acide acétique, 1 1/2 à

2 pour 100, est très favorable à son existence et empêche, en outre, le développement de ferments étrangers, et plus spécialement du *Mycoderma vini* qui changerait directement, et en pure perte, l'alcool en acide carbonique, sans le faire passer au préalable à l'état d'acide acétique.

Le liquide qui, selon M. Pasteur, se prête le mieux à la culture du mycoderme, pour les recherches du laboratoire, est le suivant :

Eau de levure à 2 à 5 millièmes de matière dissoute..	100 parties.
Acide acétique cristallisable..........................	1 à 2 parties.
Alcool ordinaire....................................	3 à 4 parties.

Quelques taches du végétal semées à la surface de ce liquide, à une température de 20 degrés environ, en recouvrent la surface, quelle que soit son étendue, le lendemain ou le surlendemain, sous la forme d'un voile uni.

Au lieu d'employer l'oxygène libre pour oxyder l'alcool, on peut encore se servir de l'oxygène naissant dégagé par certaines combinaisons, telles que les peroxydes métalliques ou d'autres oxydes suroxygénés.

C'est ainsi que l'alcool, traité par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, donne de l'acide acétique.

Il en est de même avec l'acide chromique, mais l'action étant trop vive, on doit opérer en solution étendue; on peut encore employer un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique dilués, ainsi que le faisait Döbereiner; indépendamment de l'acide acétique, il se forme, comme toujours, de l'aldéhyde et les produits de l'action de ces deux corps sur l'alcool.

Le permanganate de potasse, en solution acide, fournit les mêmes produits que l'acide chromique ; en solution alcaline son action est plus énergique et donne naissance, non seulement à de l'acide acétique, mais encore à de l'acide oxalique $C^4H^2O^8$.

L'acide azotique oxyde également l'alcool, la réaction est violente et plus complexe ; car, indépendamment de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc., il se produit de l'acide oxacétique ou glycolique, et les acides oxyglycolique, oxalique, formique, carbonique, etc....

Les hydrates alcalins sont des agents d'oxydation, ils agissent par l'oxygène de l'eau qu'ils contiennent et par la base qui tend à déterminer la formation des acides. Aussi l'alcool, que l'on fait passer en vapeur sur de l'hydrate de potasse ou de soude modérément chauffé, est-il changé en acétate alcalin avec dégagement d'hydrogène (Dumas et Stas) :

$$C^4H^6O^2 + NaHO^2 = C^4H^3NaO^4 + 2H^2.$$

On substitue d'ordinaire la chaux sodée à l'hydrate de soude dans cette expérience, parce qu'étant peu fusible elle attaque moins le verre.

L'aldéhyde exposé à l'air libre, et sans le secours d'aucun agent auxiliaire, se transforme en acide acétique et à fortiori dans toutes les réactions oxydantes où nous avons placé l'alcool, il est un terme de transition entre l'alcool et son acide.

L'acide acétique se produit par l'oxydation régulière de l'acétylène, au moyen de l'oxygène libre en présence d'un alcali :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Cette réaction s'effectue dès la température ordinaire, mais lentement; elle exige plusieurs mois pour s'accomplir.

On réalise plus rapidement cette oxydation à l'aide d'une dissolution étendue d'acide chromique, elle est alors terminée en quelque jours, une solution trop concentrée ne donnerait que les acides carbonique et formique (Berthelot).

Le même but peut être atteint, par voie indirecte, en partant du protochlorure d'acétylène $C^4H^2Cl^2$, qui, traité par la potasse aqueuse vers 200 degrés ou alcoolique à 100 degrés, se transforme en acétate de potasse (Berthelot) :

$$C^4H^2Cl^2 + 3(KO,HO) = C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

Wanklyn a obtenu l'acide acétique par l'union de l'acide carbonique et du gaz des marais $C^2H^4 + C^2H^4 = C^4H^4O^4$ que l'on réalise au moyen du formène potassé et de l'acide carbonique :

$$C^2H^3K + C^2O^4 = C^4H^3KO^4.$$

Il suffit de faire passer un courant de ce gaz dans une dissolution éthérée de sodium méthyle, préparé lui-même par l'action du formène iodé sur le sodium.

D'après Boutlerow, il prend naissance, en petite quantité, dans l'action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc méthyle :

$$C^2O^2Cl^2 + C^2H^3Zn = C^4H^3O^2Cl + ZnCl.$$

Il suffit de décomposer par l'eau le chlorure d'acétyle ainsi formé.

M. Harnitz-Harnitsky dit l'avoir également obtenu par l'oxychlorure de carbone et le gaz des marais, mais cette synthèse est contestée par M. Berthelot.

L'acide acétique se produit, encore, en chauffant l'acétonitrile, ou éther méthylcyanhydrique, avec une solution alcoolique de potasse (Dumas, Malaguti et Le Blanc) :

$$C^2H^2(C^2HAz) + KHO^2 + H^2O^2 = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

Cette réaction, qui réalise le passage de l'alcool méthylique à l'acide acétique, est générale et permet d'obtenir les homologues supérieurs.

L'éthylène oxydé directement par l'acide chromique concentré, à la température de 120 degrés, se transforme d'abord en aldéhyde et consécutivement en acide acétique par un excès de réactif (Berthelot) :

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2.$$
$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

La même transformation peut être réalisée par l'oxygène libre au contact d'un fil de platine rougi (Coquillon).

Le camphène oxydé par l'acide chromique donne de l'acide acétique (Riban).

L'acide acétique se forme par l'oxydation de l'acétone, sous l'influence du mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique :

$$C^6H^6O^2 + 4O^2 = C^4H^4O^4 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

L'acide carbonique provient lui-même de la destruction de l'acide formique, attendu que dans l'oxydation ménagée de l'acétone, par l'oxygène électrolytique par exemple, il se forme encore de l'acide acétique, mais accompagné d'acide formique :

$$C^6H^6O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4.$$

Au reste l'acétone, chauffée vers 300 degrés avec de la chaux sodée, donne un mélange d'acétate et de formiate alcalin.

M. Friedel a produit de l'acide acétique en chauffant l'acétone avec les acides chlorhydrique ou iodhydrique, le deuxième terme de la réaction est le chlorure de méthyle :

$$2(C^6H^6O^2) + 4\,HCl = C^4H^4O^4 + 4(C^2H^3Cl).$$

Cette réaction permet de passer d'un acide supérieur à l'alcool inférieur.

M. Melsens a obtenu l'acide acétique par l'hydrogénation de l'acide trichloracétique :

$$C^4HCl^3O^4 + 6H = C^4H^4O^4 + 3\,HCl.$$

C'est encore une synthèse totale, car l'acide trichloracétique a été obtenu par l'action simultanée de l'eau et du chlore sur l'éthylène perchloré C^4Cl^4, et celui-ci peut être dérivé du tétrachlorure de carbone obtenu lui-même par l'action du chlore sur le sulfure de carbonne.

L'acide glycolique traité par l'hydrogène naissant (acide iodhydrique à 100 degrés) se change en acide acétique :

$$C^4H^4O^6 + H^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

L'acide acétique prend régulièrement naissance dans l'électrolyse de l'acide tartrique :

Action fondamentale du courant :

$$C^8H^6O^{12} = C^8H^3O^{12} + H^2.$$

L'acide acétique étant un corps difficilement oxydable, et à formule relativement simple, on doit le retrouver dans la destruction d'un grand nombre de matières organiques sous l'influence des agents d'oxydation, et principalement de celles qui contiennent le groupement CH^3, ou, ce qui est équivalent, les éléments du gaz des marais. En effet, on l'obtient dans l'oxydation, par l'acide chromique ou par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, de l'alcool et de ses homologues, et aussi des alcools secondaires et tertiaires ; par l'oxydation de l'acétone et de ses analogues contenant le groupe CH^3 ; des acides

isobutyrique, valérique et de leurs homologues ; des acides lactique et crotonique, du cyanure d'allyle, des essences de moutarde et d'asa fœtida; il se produit encore dans l'oxydation de matières organiques plus complexes, avec les albuminoïdes : fibrine, caséine, albumine, le gluten, la gélatine, etc.

Les substances qui n'ont point dans leur constitution le groupement CH^3, telles que les acides tartrique, malique, certains hydrates de carbone et beaucoup de combinaisons allyliques, n'en donnent généralement point. Mais cette règle souffre de nombreuses exceptions, et l'acétylène oxydé par l'acide chromique donne, ainsi que l'a montré M. Berthelot, de l'acide acétique.

Il se forme encore dans l'action de l'acide nitrique sur les termes élevés de la série grasse, sur l'acide oléique, sur l'acide choloïdique, sur l'essence de térébenthine, sur les produits de la distillation sèche de l'huile de navette.

L'acide acétique prend naissance lorsqu'on chauffe le sucre avec des dissolutions concentrées de potasse. Un grand nombre de matières organiques fondues avec les hydrates alcalins ou traitées par la chaux sodée, qui agissent à la fois comme oxydants et hydrogénants, donnent de l'acide acétique; tels sont, par exemple, la glycérine et les acides tartrique, malique (Riecker), citrique (Gay-Lussac), succinique, acrylique, crotonique, angélique (Chiozza), méthyl et éthyl-crotonique, pyro-térébique, oléique, cholalique, cinnamique, orthocoumarique (Delalande et Chiozza), etc., etc.

M. Sorby dit l'avoir obtenu en chauffant, pendant six mois, du bois avec de l'eau à la température de 145 degrés.

L'acide acétique se forme encore dans l'action de ferments autres que le *Mycoderma aceti* sur diverses substances. Selon M. Béchamp, il serait un produit constant de la fermentation alcoolique par la leuvre de bière agissant, à l'abri de l'air, sur le sucre pur et ainsi s'expliquerait la présence de l'acide acétique dans les vins même nouveaux. Lavoisier parle déjà de la production de l'acide acétique dans la fermentation alcoolique. Pour M. Pasteur, sa formation serait due à l'impureté de la levure qui contient des ferments étrangers. MM. Pelouze et Gélis ont rencontré un peu d'acide acétique dans de la fermentation lactique et butyrique du sucre.

Il apparaît comme produit de la destruction d'un grand nombre de matières organiques par la fermentation ou la putréfaction, le plus souvent accompagné de ses homologues ou d'autres acides organiques, par exemple dans la fermentation des tartrates, malates, citrates, mucates de chaux (Nöllner, Liebig, How, Rigault), et dans celle du *Fucus nodosus* et du *Fucus vesiculosus* (Stenhouse).

La fermentation de la glycérine sous l'influence de la levure de bière, celle de l'alcool en présence d'un mélange de craie et de chair musculaire, donnent aussi, entre autres produits, une certaine quantité d'acide acétique (Redtenbacher, Béchamp).

La fermentation lactique et butyrique du sucre ordinaire, du sucre de diabète, du son de blé, est accompagnée de la formation d'acide acétique (Pelouze et Gelis, Klinger, Freund).

On le trouve encore dans la putréfaction de la levure de bière, de la farine, d'un grand nombre de matières protéiques, et en particulier de la fibrine et de la caséine additionnée de craie (Muller, Brendicke, Sullivan).

Cet acide se forme, en abondance, dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques riches en oxygène, particulièrement avec les hydrates de carbone, sucre, gomme, avec le bois, la tourbe, etc.

La décomposition pyrogénée des substances même pauvres en oxygène, ambre jaune, résine du pin, asa fœtida, en donne une petite quantité (Marsonn, Grimm, Hlasiwetz).

Il est un produit de la destruction des matières animales azotées par le feu; il distille alors accompagné de produits azotés, ammoniaque, aniline, bases pyridiques, etc.

PRÉPARATION.

Dans la pratique on a recours à l'oxydation de l'alcool ou à la décomposition pyrogénée du bois pour la préparation de l'acide acétique.

1° *Oxydation de l'alcool par le noir de platine.* — Elle a été essayée en grand, l'alcool était contenu dans des soucoupes en terre cuite rangées sur des tablettes superposées; au-dessus de chaque soucoupe se trouvait une certaine quantité de noir de platine humecté, le tout était contenu dans une grande cavité de 1 mètre cube environ, maintenue à une température de 20 à 30 degrés; mais ce procédé a été abandonné tant à cause de sa lenteur que des pertes provenant de la production concomitante de l'aldéhyde, de l'acétal et de l'entraînement de l'acide acétique par l'air privé d'oxygène, qu'il fallait sans cesse renouveler.

2° *Oxydation de l'alcool sous l'influence du Mycoderma aceti.* — C'est ainsi que l'on produit un acide acétique, faible et impur, désigné sous le nom de vinaigre; on a recours à divers procédés.

Procédé d'Orléans. — Dans un atelier, dont la température est maintenue entre 25 et 30 degrés, on dispose sur le fond plusieurs rangées de tonneaux, on choisit de préférence ceux qui, ayant déjà servi, sont imprégnés de mère de vinaigre (*Mycoderma aceti*). Ils sont percés de deux trous : l'un pour l'introduction du liquide; l'autre, avec le précédent, assure le renouvellement de l'air.

On introduit dans ces tonneaux une certaine quantité de vinaigre, puis du vin, 10 litres par exemple. Le mycoderme, adhérent aux parois des tonneaux ou apporté par le vinaigre, se développe rapidement et produit, conformément à la théorie que nous avons précédemment exposée, le phénomène de l'acétification. Celle-ci est généralement terminée en huit jours, et il suffit dès lors de soutirer périodiquement une fraction du vinaigre formé et de le remplacer par un volume égal de vin pour avoir une production continue d'acide acétique.

Ce procédé est surtout applicable au vin, il donne un vinaigre d'excellente qualité; mais on peut aussi l'employer, comme on le fait dans le Nord, à l'acétification de boissons fermentées diverses, telles que la bière fermentée non houblonnée, le cidre, le poiré, etc.

Procédé allemand. — Le temps nécessaire à l'acétification peut être beaucoup abrégé, si l'on favorise l'accès de l'air et si l'on permet au ferment de se développer sur une large surface. C'est ce que l'on fait dans le procédé allemand indiqué par Schutzenbach.

On emploie de grands tonneaux divisés en trois compartiments par deux cloisons horizontales percées de trous (fig. 3). Le compartiment moyen contient des

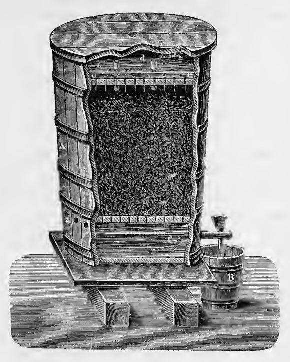


Fig. 3. — Fabrication du vinaigre (procédé Schützenbach).

copeaux de hêtre préalablement trempés dans du vinaigre, et des trous percés dans les parois des tonneaux y permettent l'accès de l'air, qui après avoir passé à travers les copeaux s'échappe par le tube. Le compartiment supérieur contient le liquide à acidifier, il s'écoule par les orifices de la cloison, partiellement obstruée par des ficelles retenues par un nœud, et tombe goutte à goutte sur les copeaux de hêtre qui ne tardent pas à se recouvrir d'un voile de mycoderme. Le liquide alcoolique doit être faible et marquer au plus 22 à 25 degrés à l'aréomètre centésimal ; plus fort, il serait nuisible à l'existence du ferment.

Grâce à ces conditions, éminemment favorables, l'acétification marche avec une grande rapidité, elle n'exige que quelques heures, elle est très avancée au sortir d'un premier tonneau et complète quand elle a traversé le second.

Une oxydation si rapide amène nécessairement une grande élévation de température et dès lors la perte d'une notable quantité d'alcool et de l'arome du

liquide entraîné par le courant d'air. Aussi les vinaigres préparés de la sorte sont-ils inférieurs à ceux que l'on obtient à basse température par le procédé d'Orléans. Au reste, le procédé allemand n'est guère appliqué qu'à l'acétification d'eaux-de-vie de toutes provenances et généralement de qualités inférieures.

Procédé luxembourgeois. — Ce n'est qu'une modification du précédent. Les tonneaux remplis de copeaux de hêtre ont leur axe horizontal, on les remplit presque à moitié de liquide alcoolique mêlé d'une matière azotée destinée à nourrir le mycoderme. Toutes les six heures on fait faire au tonneau une rotation complète autour de son axe, de manière à mouiller les copeaux de la partie supérieure, l'air entre dans le tonneau à la hauteur de l'axe et sort par la partie supérieure, l'acétification est plus régulière que dans le procédé allemand, les produits sont intermédiaires entre ceux des procédés allemand et orléanais.

Procédé Pasteur. — Pasteur a indiqué un procédé rationnel qui présente les avantages des deux précédents sans en avoir les inconvénients. On opère l'acétification dans de larges cuves peu profondes, et offrant dès lors une grande surface pour le développement du mycoderme et pour l'oxydation.

On introduit dans ces cuves, couvertes pour éviter les pertes par évaporation et munies d'ouvertures latérales pour le renouvellement de l'air, du vin ou un liquide alcoolique à 2 pour 100 additionné de 1 pour 100 d'acide acétique, provenant d'une opération précédente, et de quelques millièmes de phosphates d'ammoniaque, de potasse et de magnésie pour la nourriture du ferment. On sème à la surface de ce liquide, au moyen d'une baguette, de la fleur de vinaigre prise dans une cuve fermentant depuis deux ou trois jours et où le mycoderme est encore jeune et très actif. La petite plante se multiplie et recouvre bientôt la surface du liquide sans qu'il y ait la moindre place vide, en même temps l'alcool s'acétifie.

Quand la moitié, par exemple, de l'alcool est transformée en acide acétique, on ajoute chaque jour de l'eau alcoolisée ou du vin, à l'aide d'un tube fixé à demeure au fond des cuves pour ne pas déranger le voile de mycoderme. Lorsque le liquide a atteint le degré d'acidité désiré, on arrête l'opération et les cuves complètement nettoyées sont remises en travail. On évite ainsi le développement des anguillules qui dans les vinaigreries d'Orléans entravent ou arrêtent complètement l'acétification.

On peut ainsi obtenir chaque jour 12 à 15 hectolitres de vinaigre avec un matériel qui n'en fournirait que 2 à 3 hectolitres par le procédé ordinaire. Les avantages de ce procédé sont d'autant plus sensibles que l'on opère dans des vases plus grands et à température plus basse ; un thermomètre plongé dans le liquide permet de suivre et de régler la marche de l'opération.

Dans le midi de la France, et particulièrement à Montpellier, on obtenait de l'acide acétique en exposant à l'air des plaques de cuivre recouvertes de marc de raisins ; sous l'influence du mycoderme, l'alcool qui s'y trouve contenu se change en acide acétique, qui détermine l'oxydation du cuivre et produit finalement un acétate de cuivre ; celui-ci distillé avec ménagement donne un acide acétique très concentré, vinaigre radical, acide acéteux des anciens chimistes,

utilisé dans la pharmacie ; mais cette industrie disparaît depuis que nous savons obtenir cet acide par des procédés plus avantageux.

L'acide acétique obtenu par l'oxydation de l'alcool est généralement souillé de matières étrangères que l'on élimine imparfaitement par la distillation, il est d'ailleurs aqueux, et l'on ne l'obtiendra pur et au minimum de concentration qu'après l'avoir engagé en combinaison avec la soude et régénéré par un acide approprié, ainsi que nous le dirons ultérieurement.

3° *Préparation de l'acide acétique par la distillation du bois.* — Le seul procédé qui rivalise avec l'oxydation de l'alcool est la distillation du bois, ima-

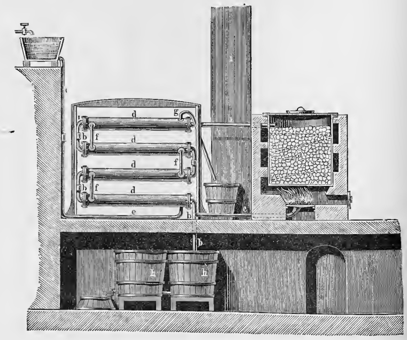


Fig. 4. — Distillation du bois.

ginée par Mollerat. Il est l'objet d'une industrie importante, nous n'en donnons qu'une idée sommaire, ce sujet devant être traité avec développement dans la partie technique de cette *Encyclopédie*.

La décomposition du bois par la chaleur est complexe, elle laisse dégager de l'eau, des matières goudronneuses, de l'acide acétique et ses homologues, de l'esprit de bois, des éthers, de l'acétone, des gaz combustibles et quelques autres produits ; il reste un résidu de charbon.

Industriellement cette décomposition est effectuée dans de vastes cornues de tôle cylindriques *a* (fig. 4) que l'on remplit de bois. Elles sont placées dans des fours et portées au rouge. On dirige les produits volatils dans un long serpentin bien refroidi *d*, les parties condensables s'écoulent dans les récipients clos *h*,

les gaz sont amenés par une canalisation spéciale c, sous la grille du fourneau; formés de gaz combustibles, hydrogène, carbures d'hydrogène et doués d'un grand pouvoir calorifique, ils sont utilisés pour le chauffage des cornues; le charbon résidu de cette décomposition est livré au commerce.

La figure 5 ci-dessous représente la disposition des cornues pour la fabrication de l'acide pyroligneux.

Le liquide aqueux condensé est débarassé des goudrons, puis soumis à une distillation méthodique dans de vastes cornues (fig. 6) chauffées par la vapeur circulant dans un double fond.

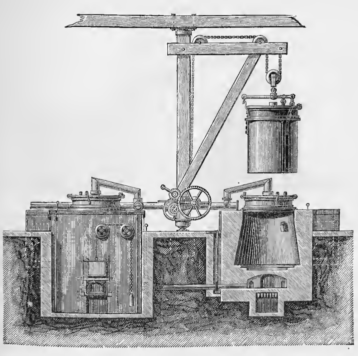


FIG. 5. — Disposition des cornues pour la fabrication de l'acide pyroligneux.

Les premiers produits qui distillent sont surtout formés d'esprit de bois, d'acétone, d'éthers, etc., on les élimine, puis il passe un acide acétique brut aqueux et coloré désigné sous le nom d'acide pyroligneux, dans cet état il est utilisé par certaines industries. Il a pour densité 1,028 à 1,042 suivant que le bois employé était plus ou moins sec.

La saturation par l'oxyde de plomb, par la chaux, par le carbonate de soude, donne, après évaporation, les pyrolignites de plomb, de chaux, de soude, sels impurs et fortement colorés par des matières étrangères, utilisés dans l'industrie.

On purifie l'acide acétique impur ou acide pyroligneux en l'engageant dans une combinaison avec la chaux ou la soude et le régénérant de ces sels après leur purification.

On prépare le pyrolignite de chaux en saturant l'acide pyroligneux par la chaux ou la craie en excès, il est fortement coloré, on le concentre et l'additionne d'une faible quantité d'acide chlorhydrique jusqu'à très légère acidité, ce qui a pour but de séparer des matières goudronneuses et sans doute aussi de décomposer quelques sels d'acides gras supérieurs qui viennent surnager. Le sel évaporé à sec est maintenu à température suffisante pour volatiliser ou détruire la majeure partie des matières goudronneuses, il ne reste plus qu'à le décomposer par un acide fort ; l'acide sulfurique offre l'inconvénient de donner une masse insoluble et considérable de sulfate de chaux, de plus il oxyde les matières goudronneuses et peut donner naissance, par sa réduction, à de l'acide sulfureux qui souille les produits.

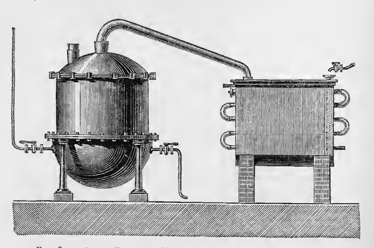


Fig. 6. — Appareil pour la distillation de l'acide pyroligneux brut.

L'acide chlorhydrique est préféré, car il n'attaque pas les matières organiques; il fournit, en outre, un acide plus pur et donne une masse fluide de chlorure de calcium dont il est facile de dégager par la chaleur les dernières traces d'acide acétique.

Les acides purifiés de la sorte contiennent encore des matières étrangères et sont dits de mauvais goût; on peut les débarrasser en grande partie de quelques produits empyreumatiques qu'ils retiennent encore, en les distillant avec 2 à 3 pour 100 de bichromate ou de permanganate de potasse.

Mais on n'arrive à obtenir l'acide acétique complètement pur et déshydraté qu'en passant par la décomposition du sel de soude. Celui-ci est obtenu par la saturation de l'acide pyroligneux au moyen du carbonate de soude, ou bien encore en traitant l'acétate de chaux par le sulfate de soude, ce qui donne de l'acétate de soude soluble et du sulfate de chaux insoluble que l'on élimine par filtration.

Il semblerait que les solutions des deux sels réagissants doivent être employées à équivalents égaux, il n'en est rien ; en pratique on observe qu'il faut mettre en réaction deux molécules de sulfate de soude pour une d'acétate de chaux, si

l'on veut que ce dernier sel soit intégralement décomposé ; il se précipite alors un sulfate double de soude et de chaux :

$$(C^4H^3CaO^4) + S^2O^8Na^2 = (C^4H^3NaO^4) + S^2O^8NaCa.$$

La solution noirâtre d'acétate de soude est évaporée à sec, puis maintenue en fusion, dans des vases de tôle plats, à une température inférieure au rouge, ce qui a pour but de volatiliser ou de détruire certaines matières étrangères qui se carbonisent. Cette opération, que l'on appelle le frittage, est fort délicate, car la température doit être maintenue dans des limites étroites où les matières goudronneuses sont détruites sans atteindre la décomposition de l'acétate lui-même.

On reprend par l'eau, on filtre et par cristallisation on obtient le sel presque pur ; si l'on veut l'avoir tout à fait pur, il suffit de le faire recristalliser. L'acétate de soude cristallisé, distillé avec une quantité équivalente d'acide sulfurique, donnera l'*acide acétique purifié*.

Pour obtenir l'acide acétique pur, *monohydraté* ou *cristallisable*, on décompose, dans un appareil distillatoire, l'acétate de soude desséché et même fondu par l'acide sulfurique monohydraté :

$$2\,C^4H^3NaO^4 + S^2H^2O^8 = 2\,C^4H^4O^4 + S^2Na^2O^8.$$

On chauffe doucement ; le liquide recueilli dans un récipient refroidi y cristallise.

On peut préparer encore l'acide acétique cristallisable en décomposant le biacétate de potasse par la chaleur, ainsi que l'a proposé M. Melsens. Ce sel se décompose, sous l'influence de la chaleur, entre 200 et 300 degrés, en acide acétique cristallisable qui distille et en acétate neutre qui reste pour résidu dans le vase distillatoire. Ce sel, traité de nouveau par de l'acide acétique aqueux, puis évaporé et desséché à 120 degrés, régénère du biacétate de potasse, de telle sorte qu'une même quantité d'acétate neutre peut servir presque indéfiniment à la déshydratation de l'acide acétique. Il faut éviter sur la fin de l'opération de chauffer trop fortement le biacétate, car au delà de 300 degrés l'acide qui distille commence à se colorer.

L'acétate alcalin employé à cette préparation peut être obtenu avec des acides acétiques de fermentation de qualité inférieure, il conduirait après purification aux même résultats.

M. Roux a proposé de préparer l'acide acétique cristallisable au moyen de l'acétate de cuivre ; il dessèche d'abord le sel entre 160 et 180 degrés, puis le soumet à la distillation ; il obtient ainsi de l'acide acétique, mêlé d'acétone et de quelques autres produits pyrogénés et coloré en vert par un peu du sel de cuivre entraîné, c'est un vinaigre radical presque entièrement déshydraté. Il suffit de le rectifier pour l'avoir sensiblement pur et cristallisable, mais il est douteux qu'il soit ainsi débarrassé de toute trace de matière étrangère volatile ; 100 parties d'acétate de cuivre ont fourni de la sorte 32 parties d'acide cristallisable.

Les acides acétiques cristallisables obtenus de premier jet, par les divers pro-

cédés que nous venons d'énumérer, contiennent encore une petite quantité de matières étrangères : on les fait fondre et cristalliser par refroidissement, on sépare par égouttage les cristaux de l'eau mère; on arrive ainsi promptement par quelques fusions et cristallisations successives à avoir l'acide complètement anhydre et pur.

PROPRIÉTÉS.

L'acide acétique est un liquide incolore, transparent, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; son odeur est suffocante; étendue, elle est assez agréable; c'est un acide énergique rougissant le tournesol; mis sur la peau, il la corrode; cette propriété le fait employer en médecine pour la destruction des productions épidermiques.

Par un abaissement convenable de température, l'acide acétique cristallise en larges lames (acide acétique glacial) d'une densité de 1,10 à +8 degrés (Persoz), fusibles à 16 degrés d'après les anciennes expériences de Lowitz, à 16°,45 d'après Oudemanns, à 16°,7 selon Rüdorff. Il éprouve le phénomène de la surfusion; Regnault a pu l'amener au-dessous de zéro dans des vases clos sans lui faire perdre l'état liquide. Mais il suffit le plus souvent de déboucher ou d'agiter le vase, et plus sûrement d'y ajouter une parcelle d'acide solide, pour voir la cristallisation s'effectuer aussitôt et la température remonter au point de solidification, qui se confond d'ailleurs, d'après Rüdorff, avec le point de fusion.

L'addition d'eau à l'acide acétique cristallisable abaisse le point de fusion, ainsi qu'il résulte des tables de M. Rüdorff; mais cet abaissement a une limite, déterminée par M. Grimaux, au delà de laquelle de nouvelles additions d'eau élèvent le point de solidification du mélange.

Voici la table de M. Rüdorff, elle a été construite en partant d'un acide acétique pur fusible à + 16°,7, et en vue du dosage de l'acide acétique cristallisable par la détermination du point de solidification.

En construisant la courbe des données de l'expérience on trouve que le maximum d'abaissement de température correspond à un hydrate contenant 37 à 38 pour 100 d'eau et voisin de la formule $C^4H^4O^4 + 2H^2O^2$. Nous verrons qu'un tel hydrate n'existe pas à l'état de vapeur, mais il n'est pas impossible qu'il se forme en dissolution.

Quantité pour 100 d'eau.	Point de solidification.	Quantité pour 100 d'eau.	Point de solidification.
0,00	+ 16°,7	7,41	+ 6°,3
0,50	15°,7	8,26	5°,3
0,99	14°,8	9,09	4°,3
1,48	14°,0	9,91	3°,6
1,96	13°,3	10,77	2°,7
2,91	12°,0	13,04	— 0°,2
3,85	10°,5	15,32	— 2°,6
4,76	9°,4	17,36	— 5°,1
5,66	8°,2	19,35	— 7°,4
6,54	7°,1	»	»

La table suivante de M. Grimaux est relative à des mélanges plus riches en eau :

Quantité pour 100 d'eau.	Point de solidification.	Quantité pour 100 d'eau.	Point de solidification.
—	—	—	—
7,31	+ 5°,5	56,54	— 16°,4
13,25	— 1°,4	61,68	— 14°,5
23,52	— 11°,7	69,23	— 10°,8
31,18	— 19°,0	76,23	— 8°,2
33,56	— 20°,5	79,22	— 7°,2
38,14	— 24°,1	81,89	— 6°,3
44,50	— 22°,3	83,79	— 5°,4
49,38	— 19°,8	»	»

Le poids spécifique de l'acide acétique a été déterminé par divers auteurs, parfois sans doute en opérant sur des acides contenant encore quelque proportion d'eau, d'où la différence dans les résultats que l'on observe ci-dessous.

Le poids spécifique de l'acide acétique est, d'après Mohr :

A 12°,5..............	1,063
A 15°,5..............	1,060
A 20°,0..............	1,0555
A 23°,0.....	1,0498
A 26°,2..............	1,048

Voici quelques autres déterminations faites par divers auteurs :

Poids spécifique.		
—		
A 0°..............	1,0801	(Kopp).
A 10°..............	1,0635	(Delfss).
A 15°..............	1,0607	(Mendéléeff).
A 15°........	1,0630	(Mollerat).
A 15°..............	1,0570	(Van Toorn).
A 15°..............	1,0553	(Oudemans).
A 16°..............	1,0620	(Sebille Auger).
A 40°..............	1,0273	(Oudemans).

Selon H. Kopp, sa dilatation entre 17 degrés et 109 degrés se déduit de l'équation :

$$V = 1 + 0{,}010570^3 t + 0{,}00000018323 t^2 + 0{,}0000000096435 t^3.$$

Le point d'ébullition de l'acide acétique est situé d'après d'anciennes déterminations : à 119 degrés (Sebille Auger) ; à 117°,3 sous la pression de 760 millimètres (Kopp) ; à 116 degrés sous la pression de 754 millimètres (Delffs). D'après les recherches plus récentes, il bout à 117°,8, pression 760 millimètres (Rüdorff) ; de 117 degrés à 117°,6, pression 763 millimètres (Oudemans) ; à 118°,1 corrigé (Linnemann).

Enfin Landolt a déterminé le point d'ébullition sous diverses pressions :

Point d'ébullition.	Pression.
132°	1160mm
126°	960
119°	760
109°	560
96°	360
73°	160
48°	60
31°	30

Une variation de 1 millimètre dans la pression entraîne, terme moyen, une différence de 0°,044 dans le point d'ébullition de l'acide acétique.

La force élastique maxima de sa vapeur est à basse température, d'après Bineau :

Température.	Force élastique.
15°	7mm,7
22°	14mm,5
32°	23mm,0

Son énergie réfringente spécifique $\frac{n-1}{d} = 0,353$ et pour le poids moléculaire : 21,2 (Gladstone).

La densité de vapeur de l'acide acétique est anormale à des températures inférieures ou peu supérieures au point d'ébullition, ainsi qu'il résulte des expériences de Dumas, Bineau, Cahours, Hortsmann, Playfair et Wanklin. Cahours a démontré qu'elle n'acquiert sa valeur normale 2,076 qu'à partir d'une température supérieure de 110 à 120 degrés à son point d'ébullition ; elle répond alors à 4 volumes. A partir de ce point, elle croît d'une manière continue, à mesure que la température s'abaisse. Vers 150 degrés elle représente 3 volumes environ et vers 60 degrés, 2 volumes.

Citons à l'appui quelques-unes des nombreuses déterminations de ces savants :

DENSITÉS DE VAPEUR DE L'ACIDE ACÉTIQUE A DIVERSES TEMPÉRATURES PAR LA MÉTHODE DE DUMAS (CAHOURS).

Température.	Densité de vapeur.	Température.	Densité de vapeur.
125°	3,20	219°	2,17
130°	3,12	230°	2,09
140°	2,90	250°	2,08
150°	2,75	280°	2,08
160°	2,48	300°	2,08
171°	2,42	321°	2,08
190°	2,30	327°	2,08
200°	2,22	338°	2,08

D'après M. Troost, la densité reprend sa valeur théorique, même aux températures voisines de 120 degrés, si l'on opère sous une très faible pression.

Bineau a déterminé les densités de vapeur de l'acide acétique pour les basses températures, en mesurant la force élastique d'un poids connu de ce corps répandu dans un espace vide :

Température.	Force élastique.	Densité.
—	—	—
	mm.	
12°	5,23	3,92
20°	5,56	3,77
24°	5,75	3,70
30°	6,03	3,60

Température.	Force élastique.	Densité.
—	—	—
	mm.	
20°,5	10,03	3,95
28°,0	10,03	3,75
35°,0	11,19	3,64
36°,5	11,32	3,62

Playfair et Wanklyn ont trouvé pour les densités de la vapeur de l'acide acétique diffusée dans le gaz hydrogène, aux températures inférieures à l'ébullition (G : V étant le rapport en volume du gaz permanent à la vapeur) :

Température.	G : V.	Densité.
—	—	—
62°,5	16 : 1	3,900
79°,9	8 : 1	3,340
86°,5	2,5 : 1	3,172
95°,5	5 : 1	2,594

Pour les températures égales ou supérieures au point d'ébullition, le mélange avait été fait avec 4/3 de volume d'hydrogène :

Température.	Densité de vapeur.
—	
119°	2,623
130°	2,426
166°,5	2,350
182°	2,108
194°	2,055
212°	2,060

Pour cette vapeur plus diluée, mêlée au double de son volume d'hydrogène, on a trouvé aux mêmes températures des densités plus faibles. Comme dans les recherches de Bineau et de Cahours, les densités de vapeur sont encore anormales et variables avec la température ; mais pour les vapeurs diffusées elles se rapprochent plus de la valeur normale que celles de Cahours, comparées aux mêmes températures.

Hortsmann a aussi déterminé par un procédé spécial les densités de vapeur de l'acide acétique diffusé dans l'air entre 12 et 63 degrés. Ses résultats s'écartent considérablement de ceux de ses devanciers et conduisent à admettre que la densité de vapeur décroît avec l'abaissement de la température.

Bineau a émis avec réserve, comme conséquence de ses expériences, cette hypothèse, que l'acide acétique en vapeur peut sans doute avoir plusieurs sortes de groupements moléculaires et se condenser. Playfair et Wanklin ont admis, dans le même ordre d'idées, qu'à une basse température la densité de vapeur de l'acide acétique doit être 4,14, correspondant à 4 volumes et à la formule $C^8H^8O^8$, tandis qu'aux températures élevées elle serait 2,07, correspondant à 4 volumes et à la formule ordinaire $C^4H^4O^4$. Mais les expériences de Bineau prouvent qu'à ces basses températures, la vapeur, même raréfiée, de l'acide acétique ne suit plus la loi de Mariotte. Il a trouvé en effet pour une même température et sous diverses pressions :

	A la température de 20°.				A la température de 30°	
Force élastique......	$4^{mm},0$	$5^{mm},6$	$8^{mm},5$	$10^{mm},0$	$6^{mm},0$	$10^{mm},7$
Densité..............	3,74	3,77	3,88	3,96	3,60	3,73

Naumann est arrivé à des résultats analogues. Dans de telles conditions les densités de vapeur perdent toute signification pour l'établissement des formules chimiques et l'existence des acides acétiques condensés reste problématique. D'ailleurs les expériences de Cahours et celles de Sainte-Claire Deville et Troost montrent que les densités de vapeur des corps, pour être normales et satisfaire aux lois des équivalents gazeux, ne doivent être considérées qu'au delà du point où elles deviennent invariables avec l'accroissement de la température.

Contrairement à ce que l'on observe pour l'acide formique, l'acide acétique est produit avec dégagement de chaleur, que l'on considère sa formation à partir des éléments ou des composés d'où l'on peut le dériver.

Voici quelques-unes des chaleurs de formation de l'acide acétique, obtenues ou calculées par M. Berthelot, elles sont rapportées au poids moléculaire.

1° Chaleur de formation à partir des éléments :

		Cal.
C^4 (diamant) $+ H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$..........	gaz... $= +$	121,5
	liquide.. .	126,6
	solide.....	129,1
	dissous....	127,0

2° A partir de l'éthylène :

		Cal.
$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$....................	gaz... $= +$	136,9
	liquide....	142,0
	solide.....	144,5
	dissous....	142,4

3° Par l'acétylène :

		Cal.
C^4H^2 gaz + O^2 + H^2O^2 gaz = $C^4H^4O^4$.........	liquide =	+ 129,5
	solide.....	132,0

4° A partir de l'aldéhyde :

		Cal.
$C^4H^4O^2$ gaz + O^2 = $C^4H^4O^4$..................	gaz... =	+ 71,0

5° Depuis l'alcool :

		Cal.
$C^4H^6O^2$ liquide + O^4 = $C^4H^4O^4$ liquide + H^2O^2.	liquide =	+ 125,1

La chaleur de fusion de l'acide acétique est — $2^{Cal},5$ (Berthelot).

On a trouvé pour sa chaleur spécifique moyenne à l'état liquide :

	Chaleur spécifique pour 1 gramme.	Chaleur spécifique moléculaire.	
	—	—	
De ?	0,508	30,5	(Favre et Silbermann).
De 15 à 20°...........	0,462	27,7	(Regnault).
De 24 à 45°........	0,509	30,5	(H. Kopp).
De 26 à 96°....	0,522	31,3	(Berthelot).
De 21 à 52°...........	0,4932	29,6	(Marignac).

Chaleur latente de vaporisation sous la pression atmosphérique et pour le poids moléculaire 60 = $5^{Cal},1$ (Berthelot et Ogier).

La chaleur spécifique de l'acide acétique gazeux a été déterminée par MM. Berthelot et Ogier, elle décroît très rapidement avec la température, comme celle du gaz hypoazotique.

Intervalle de température.	Chaleur spécifique moyenne rapportée au poids moléculaire 60.
—	—
118°-140°..........	90,1
118°-180°.................	83,0
118°-220°.................	71,8
118°-260°.................	62,3
118°-300°.................	54,8

Ceci ressort plus clairement, si l'on envisage les chaleurs spécifiques pour les intervalles successifs de température, comme dans le tableau suivant :

Température.	Chaleur spécifique moléculaire.
—	—
Vers 129°.................	90,1
— 160°.................	76,2
— 200°.................	57,0
— 240°.................	38,2
— 280°.................	28,5

Le décroissement est d'abord très rapide, puis il s'atténue au-dessus de 240 degrés et entre 260 et 300 la valeur est très voisine de la chaleur spécifique indiquée par la théorie.

En tout cas la chaleur spécifique élémentaire du gaz acétique peut être représentée entre 118 degrés et 240 degrés par la formule :

$$\frac{dQ}{dt} = 150,3 - 0,467t.$$

Au-dessus de cette température la marche devient toute différente, et nous savons que la densité acquiert aussi sa valeur normale.

La chaleur de combustion de l'acide acétique à pression constante, état actuel $= 190^{Cal},4$ (Berthelot).

Sa résistance au passage de la chaleur par conductibilité est 8,38, celle de l'eau étant prise pour unité.

L'acide acétique cristallisable déposé à la surface de l'eau tournoie avec une certaine rapidité, comme le font les autres acides et certains sels de la série grasse (Lescœur). Il est très avide d'eau, il s'en empare dans les dissolutions salines, et en sépare les sels; c'est ainsi que le phosphate de soude, les sulfates de magnésie, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel sont précipités de leurs dissolutions aqueuses (Persoz). Il s'empare de l'eau de cristallisation de l'acétate de soude; mais, ainsi qu'il était aisé de le prévoir, ceci n'a plus lieu pour un certain degré de dilution. Sebille Auger a observé, en effet, que si l'on fait dissoudre du sulfate de soude anhydre dans de l'acide acétique dilué, il se dépose par refroidissement du sel de Glauber.

La dissolution de l'acide acétique dans l'eau produit du froid en même temps qu'il y a contraction de volume (Deville). L'acide solide en se dissolvant dans l'eau dégage à $+6°,5$ et sous le poids moléculaire $60 - 2^{Cal},13$ (Berthelot). La dissolution dans l'eau, corps gazeux, dégage pour le poids moléculaire $5^{Cal},5$ (Berthelot et Ogier).

Bussy et Buignet ont observé que le mélange de 1 équivalent d'acide et 2 équivalents d'eau, auquel correspond le maximum de contraction, est celui qui produit le maximum de froid. On ne saurait conclure à l'existence d'un hydrate défini de cette formule, c'est sans doute une pure coïncidence, les travaux accomplis dans la diffusion des liquides l'un dans l'autre, l'emportant sur l'acte chimique s'il se produit.

La densité des mélanges d'eau et d'acide acétique a été déterminée par beaucoup d'observateurs: Mollerat, Van Toorn, Roscoë, Mohr, Oudemans; les résultats offrent quelques discordances surtout pour les expériences anciennes, elles tiennent sans doute à la grande difficulté d'avoir de l'acide acétique exempt d'eau, et à ce que certains observateurs se sont préoccupés de peser l'acide introduit au lieu de mesurer le titre acidimétrique des solutions. Les déterminations d'Oudemans, plus récentes et effectuées à trois températures différentes, doivent mériter le plus de confiance; nous les ferons précéder néanmoins de celles de quelques autres observateurs.

DENSITÉS DES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE ACÉTIQUE.

QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.
D'APRÈS MOLLERAT (TEMPÉRATURE INCONNUE).					
100	1,0630	77,1	1,0791	62,3	1,0728
91,6	1,0744	71,8	1,0763	53,0	1,0658
83,0	1,0772	66,6	1,0742	50,3	1,0637
				48,2	1,0630
DENSITÉS D'APRÈS VAN TOORN, A 15°.					
100,0	1,0570	70,6	1,0749	29,4	1,0419
94,1	1,0681	64,7	1,0723	23,5	1,0342
88,2	1,0741	58,8	1,0691	17,6	1,0261
82,3	1,0765	52,9	1,0649	11,7	1,0177
81,2	1,0766	47,0	1,0601	5,9	1,0089
78,8	1,0766	41,2	1,0546	1,2	1,0020
76,5	1,0764	35,3	1,0485		
DENSITÉS D'APRÈS ROSCOË, A 15°,5.					
100	1,0564	80	1,0754	77	1,0754
98,5	1,0597	79	1,0754	76,5	1,0752

M. Mohr a déterminé à la température de 12°,5 les poids spécifiques de solutions d'acide acétique dont la richesse variait de 10 en 10 pour 100, ils lui ont servi à calculer la table ci-jointe:

DENSITÉS DES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE ACÉTIQUE, D'APRÈS MOHR, A LA TEMPÉRATURE DE 12°,5.

QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.
100	1,0635	75	1,0720	50	1,060	25	1,034
99	1,0655	74	1,0720	49	1,059	24	1,033
98	1,0670	73	1,0720	48	1,058	23	1,032
97	1,0680	72	1,0710	47	1,056	22	1,031
96	1,0690	71	1,0710	46	1,055	21	1,029
95	1,0700	70	1,0700	45	1,055	20	1,027
94	1,0706	69	1,0700	44	1,054	19	1,026
93	1,0708	68	1,0700	43	1,053	18	1,025
92	1,0716	67	1,0690	42	1,052	17	1,024
91	1,0721	66	1,0690	41	1,051	16	1,023
90	1,0730	65	1,0680	40	1,051	15	1,022
89	1,0730	64	1,0680	39	1,050	14	1,020
88	1,0730	63	1,0680	38	1,049	13	1,018
87	1,0730	62	1,0670	37	1,048	12	1,017
86	1,0730	61	1,0670	36	1,047	11	1,016
85	1,0730	60	1,067	35	1,046	10	1,015
84	1,0730	59	1,066	34	1,045	9	1,013
83	1,0730	58	1,066	33	1,044	8	1,012
82	1,0730	57	1,065	32	1,042	7	1,010
81	1,0732	56	1,064	31	1,041	6	1,008
80	1,0735	55	1,064	30	1,040	5	1,007
79	1,0735	54	1,063	29	1,039	4	1,005
78	1,0732	53	1,063	28	1,038	3	1,004
77	1,0732	52	1,062	27	1,036	2	1,002
76	1,0730	51	1,061	26	1,035	1	1,001

Suivant Oudemans, Mohr n'aurait pas employé de l'acide tout à fait pur, ce qui expliquerait les différences que l'on observe entre les résultats de ces deux auteurs.

POIDS SPÉCIFIQUES DES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE ACÉTIQUE, D'APRÈS OUDEMANS.

QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE			QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE		
	à 0°.	à 15°.	à 40°.		à 0°.	à 15°.	à 40°.
0	0,9999	0,9992	0,9924	39	1,0610	1,0513	1,0332
1	1,0016	1,0007	0,9936	40	1,0622	1,0523	1,0340
2	1,0033	1,0022	0,9948	41	1,0634	1,0533	1,0348
3	1,0051	1,0037	0,9960	42	1,0646	1,0543	1,0355
4	1,0069	1,0052	0,9972	43	1,0657	1,0552	1,0363
5	1,0088	1,0067	0,9984	44	1,0668	1,0562	1,0370
6	1,0106	1,0083	0,9996	45	1,0679	1,0571	1,0377
7	1,0124	1,0098	1,0008	46	1,0690	1,0580	1,0384
8	1,0142	1,0113	1,0020	47	1,0700	1,0589	1,0391
9	1,0159	1,0127	1,0032	48	1,0710	1,0598	1,0397
10	1,0176	1,0142	1,0044	49	1,0720	1,0607	1,0404
11	1,0194	1,0157	1,0056	50	1,0730	1,0615	1,0410
12	1,0211	1,0171	1,0067	51	1,0740	1,0623	1,0416
13	1,0228	1,0185	1,0079	52	1,0749	1,0631	1,0423
14	1,0245	1,0200	1,00[illegible]0	53	1,0758	1,0638	1,0429
15	1,0262	1,0214	1,0101	54	1,0767	1,0646	1,0434
16	1,0279	1,0228	1,0112	55	1,0775	1,0653	1,0440
17	1,0295	1,0242	1,0123	56	1,0783	1,0660	1,0445
18	1,0311	1,0256	1,0134	57	1,0791	1,0666	1,0450
19	1,0327	1,0270	1,0144	58	1,0798	1,0673	1,0455
20	1,0343	1,0284	1,0155	59	1,0806	1,0679	1,0460
21	1,0359	1,0298	1,0166	60	1,0813	1,0685	1,0464
22	1,0374	1,0311	1,0176	61	1,0820	1,0691	1,0468
23	1,0390	1,0324	1,0187	62	1,0826	1,0697	1,0472
24	1,0405	1,0337	1,0197	63	1,0832	1,0702	1,0475
25	1,0420	1,0350	1,0207	64	1,0838	1,0707	1,0479
26	1,0435	1,0363	1,0217	65	1,0845	1,0712	1,0482
27	1,0450	1,0375	1,0227	66	1,0851	1,0717	1,0485
28	1,0465	1,0388	1,0236	67	1,0856	1,0721	1,0488
29	1,0479	1,0400	1,0246	68	1,0861	1,0725	1,0491
30	1,0493	1,0412	1,0255	69	1,0866	1,0729	1,0493
31	1,0507	1,0424	1,0264	70	1,0871	1,0733	1,0495
32	1,0520	1,0436	1,0274	71	1,0875	1,0737	1,0497
33	1,0534	1,0447	1,0283	72	1,0879	1,0740	1,0498
34	1,0547	1,0459	1,0291	73	1,0883	1,0742	1,0499
35	1,0560	1,0470	1,0300	74	1,0886	1,0744	1,0500
36	1,0573	1,0481	1,0308	75	1,0888	1,0746	1,0501
37	1,0585	1,0492	1,0316	76	1,0891	1,0747	1,0501
38	1,0598	1,0502	1,0324	77	1,0893	1,0748	1,0501

QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE			QUANTITÉ D'ACIDE pour 100.	POIDS SPÉCIFIQUE		
	à 0°.	à 15°.	à 40°.		à 0°.	à 15°.	à 40°.
78	1,0894	1,0748	1,0500	90	1,0871 (1)	1,0713	1,0447
79	1,0896	1,0748	1,0499	91		1,0705	1,0438
80	1,0897	1,0748	1,0497	92		1,0696	1,0428
81	1,0897	1,0747	1,0495	93		1,0686	1,0416
82	1,0897	1,0746	1,0492	94		1,0674	1,0403
83	1,0896	1,0744	1,0489	95		1,0660	,0388
84	1,0894	1,0742	1,0485	96		1,0644	1,0370
85	1,0892	1,0739	1,0481	97		1,0625	1,0350
86	1,0889	1,0736	1,0475	98		1,0604	1,0327
87	1,0885	1,0731	1,0469	99		1,0580	1,0301
88	1,0881	1,0726	1,0462	100		1,0553	1,0273
89	1,0876	1,0720	1,0455				

(1) Les solutions contenant plus de 90 pour 100 d'acide étant solides à basse température, leurs densités n'ont été déterminées qu'au-dessus de 10°.

Il résulte de l'étude de ces densités que si l'on ajoute progressivement de l'eau à l'acide acétique, la densité du mélange croît de plus en plus et passe par un maximum à partir duquel elle décroît avec la dilution ; il y a lieu d'observer, en outre, que l'acide pur et celui qui contient 57 pour 100 d'eau, ont la même densité d'après la table d'Oudemans, d'où il faut conclure que l'on ne saurait se servir des densités pour la détermination de la richesse d'une solution acétique.

On avait cru remarquer qu'il existait un maximum de contraction pour un mélange contenant 77 pour 100 d'eau, correspondant exactement à molécules égales d'eau et d'acide acétique, il conduirait à admettre l'existence d'une combinaison définie $C^4H^4O^4 + H^2O^2$, à laquelle Liebig avait trouvé un point d'ébullition fixe situé vers 104 degrés. Rappelons, aussi, que d'après les observations de Bussy et Buignet ce mélange donne le maximum de froid. Mais Roscoë a démontré qu'une telle combinaison n'existe pas, car les déterminations de densités de Van Toorn, ainsi que les siennes, et l'on peut ajouter depuis celles d'Oudemans, montrent clairement qu'il n'existe pas de maximum de contraction correspondant à un rapport défini entre l'eau et l'acide. En effet les mélanges contenant de 76 à 80 pour 100 d'acide, ont tous le même poids spécifique, d'ailleurs le point du maximum de densité change avec la température; en outre, comme pour le prétendu hydrate formique, si l'on cherche à distiller le liquide sous la pression ordinaire, il se sépare en acide et en eau, il en est de même sous des pressions moindres ou plus fortes.

Les maximums de [densité et de froid ne sont point en relation avec un phénomène d'ordre chimique, ils paraissent plutôt connexes à des travaux accomplis dans la diffusion réciproque des deux liquides.

Marignac a déterminé la chaleur spécifique des mélanges d'eau et d'acide acétique. Nous avons conservé la notation et le poids moléculaire doublé, $H^2O^2C^4H^6O^3 = 120$, et Aq. = 18, du mémoire de l'auteur.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ACÉTIQUE.

Poids de l'acide acétique.	Quantité d'eau.	Chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids.	Chaleur spécifique moléculaire.	Température.
$H^2O^2C^4H^6O^3 = 120$......	5 Aq.	0,7320	153,7	21°-52°
Id.	10 Aq.	0,8220	246,6	21°-52°
Id.	25 Aq.	0,9157	522	21°-52°
Id.	50 Aq.	0,9568	976	21°-52°
Id.	100 Aq.	0,9769	1875	21°-52°
Id.	200 Aq.	0,9874	3673	21°-52°

L'acide acétique se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et dans une foule de liquides éthérés, il est insoluble dans le sulfure de carbone.

Il dissout, à chaud, un peu de phosphore et une quantité notable de soufre (Vulpius, Liebermann); à froid, un certain nombre de produits organiques, les carbures d'hydrogène, l'anthracène entre autres, le camphre, des composés nitrés tels que la nitronaphtaline, la xyloïdine, le coton-poudre, etc., des matières résineuses, la fibrine, etc.; son pouvoir dissolvant pour les productions épidermiques le fait employer en médecine.

Il agit comme caustique et, versé sur la peau, il y produit des phlyctènes et des plaies douloureuses, longues à guérir.

L'acide acétique cristallisable ne rougit pas le papier de tournesol; mis en contact avec le carbonate de chaux sec, il ne dégage pas trace d'acide carbonique, ni à la température ordinaire, ni même à 100 et 119 degrés. Il attaque cependant les carbonates de potasse, de soude, de plomb, de zinc, de strontiane, de baryte et de magnésie, ces derniers avec une extrême lenteur; l'addition d'eau détermine aussitôt une décomposition énergique.

Dissous dans l'alcool, il perd également toute propriété de dégager l'acide carbonique des carbonates susmentionnés, et l'on peut même alors le mélanger avec une dissolution aqueuse saturée de carbonate de potasse, ce sel insoluble dans l'alcool se précipite sans qu'il y ait dégagement de gaz. Il en résulte qu'une solution alcoolique d'acétate de potasse devra être décomposée par l'acide carbonique, ce que l'expérience vérifie. On observe des faits analogues avec quelques autres acides organiques. Ces phénomènes intéressants, découverts par Pelouze, sont régis par les lois de Berthollet et par des conditions thermiques, leur étude mériterait d'être reprise à ce dernier point de vue.

Action de la chaleur. — La vapeur de l'acide acétique peut être portée jusqu'à la température de 350 degrés sans subir d'altération; à 440 degrés, elle accuse un commencement de décomposition (Cahours); au delà, elle donne naissance à du formène et à de l'acide carbonique (Trommsdorff, Chenevix, Berthelot) :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

Il se forme, en outre, de l'acétone (Pelouze et Liebig) :

$$2\,C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O^2,$$

et des produits dérivés du formène tels que l'acétylène, la benzine, la naphtaline, etc. (Berthelot).

D'après Millon et Reiset, l'acide acétique se décompose au-dessous de 300 degrés, au contact de la mousse de platine; les produits n'ont pas été examinés.

Les vapeurs de l'acide acétique bouillant peuvent être enflammées et brûlent avec une flamme bleue, en donnant de l'eau et de l'acide carbonique.

Action de l'électricité. — L'acide acétique pur est mauvais conducteur de l'électricité, il en est de même de ses dissolutions aqueuses. MM. Lapschin et Tichanowitsch l'ont soumis à l'action du courant produit par 900 éléments, il se fait alors au pôle positif un dégagement abondant d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, tandis qu'au pôle négatif il ne se dégage que très peu de gaz et il se dépose du charbon amorphe.

L'électrolyse d'une dissolution, concentrée et alcaline, d'acétate alcalin a donné à M. Kolbe au pôle négatif de l'hydrogène et au pôle positif de l'acide carbonique et de l'hydrure d'éthyle, ainsi qu'une petite quantité d'éther méthylique et d'acétate de méthyle. D'après un travail ultérieur de MM. Kempf et Kolbe, il se produit en outre, du formiate et du carbonate de méthyle et un peu d'éthylène.

La réaction fondamentale serait celle-ci :

$$2(C^4H^3MO^4) = \overbrace{2\,C^2O^4 + (C^2H^3)^2}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{2M.}^{\text{Pôle N.}}$$

Pour M. Bourgoin, qui a étudié cette question avec beaucoup de soin, l'action du courant n'est pour rien dans ce dédoublement, elle se borne à décomposer l'acide acétique libre, ou ses sels, à la façon des acides ou des sels minéraux. Le métal alcalin se rend au pôle négatif où il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène; les éléments de l'acide anhydre et l'oxygène vont au pôle positif. Là, cet oxygène naissant brûle l'acide acétique, en vertu d'une action purement chimique, en donnant des produits variables suivant le degré d'alcalinité des liqueurs.

L'action exclusive du courant est donc celle-ci :

$$2(C^4H^3KO^4) = \overbrace{(C^4H^3O^3)^2 + O^2}^{\text{Pôle P.}} + \overbrace{K^2.}^{\text{Pôle N.}}$$

Si l'on a opéré sur un acétate, rigoureusement neutre, une petite quantité d'acide acétique est brûlée au pôle positif par l'oxygène conformément à l'équation suivante :

$$(C^4H^3O^3)^2 + 7\,O^2 = 3\,C^2O^4 + C^2O^2 + 3\,H^2O^2.$$

Ce sont, en effet, dans ce cas les seuls gaz que l'on recueille.

L'électrolyse d'une solution à équivalents égaux d'alcali et d'acétate alcalin ne donne, comme produits gazeux, que de l'oxygène au pôle positif.

Si maintenant l'on opère sur une solution faite avec deux équivalents d'acétate alcalin contre un d'alcali, on obtient le mode de décomposition de Kolbe, mais toujours dû, selon M. Bourgoin, à l'action comburante de l'oxygène sur l'acide acétique :

$$(C^4H^3O^3)^2 + O^2 = 2\,C^2O^4 + C^4H^6.$$

On observe, en outre, le dégagement d'un peu d'oxyde de carbone.

L'électrolyse de l'acide étendu de son volume d'eau, difficile à cause de sa mauvaise conductibilité, montre un transport des éléments de l'acide anhydre et de l'oxygène au pôle positif, où, en vertu des réactions précédentes, il se dégage en outre de l'acide carbonique et un peu d'oxyde de carbone.

L'électrolyse d'un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique donnerait, suivant Kolbe, de l'acide glycolique.

MM. P. et A. Thénard, en soumettant l'acide acétique à l'action de l'effluve électrique, ont obtenu de l'oxyde de carbone et du gaz des marais, ainsi qu'un produit brun soluble dans la potasse.

D'après M. Maquenne, il se forme d'abord de l'acide carbonique et du formène, puis, par la réaction de ces deux gaz l'un sur l'autre, de l'oxyde de carbone et l'hydrogène ; il se produit, en outre, de très faibles quantités d'éthylène et d'acétylène et des polymères non volatils. Ces résultats sont semblables à ceux que l'on a obtenus dans l'action de la chaleur sur l'acide acétique ; ils varient d'ailleurs avec la pression.

Action de l'oxygène. — L'acide acétique résiste assez bien aux agents d'oxydation, aussi le retrouve-t-on dans la destruction d'un grand nombre de matières organiques sous des influences oxydantes. Les solutions étendues ou concentrées d'acide chromique sont sans action sur lui, même à 100 degrés (Chapmann et Thorp). Cette circonstance permet d'oxyder en solution acétique des substances insolubles dans l'eau, mais solubles dans cet acide, par exemple certains carbures d'hydrogène ; c'est ainsi que l'on parvient à transformer l'anthracène en anthraquinon.

Le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'acide azotique, les oxydes de mercure ou d'argent sont, dans les conditions ordinaires, sans action sur l'acide acétique. Ce dernier réduit lentement l'oxyde d'or, mais sans dégager de gaz carbonique (Matteucci, Darracq, Pelletier).

L'acide acétique chauffé en vase clos, à 175 degrés, avec les oxydes de mercure ou d'argent, les réduit à l'état métallique avec dégagement de gaz carbonique (Riban).

D'après Millon, il est sans action sur les acides iodique et periodique ; mais selon Benkieser, ils sont, au contraire, réduits avec dépôt d'iode, formation d'eau et dégagement de gaz carbonique. L'acide acétique est oxydé à chaud par le periodate de soude basique et l'on obtient un mélange d'iodate et de formiate.

L'acide acétique semble, au premier abord, sans action sur les permanganates rendus acides ou alcalins ; cependant à 100 degrés, la réduction s'effectue len-

tement, après quinze à vingt heures elle est considérable. Elle ne donne lieu qu'à de l'acide carbonique et de l'eau.

L'acétate de soude, traité par la solution froide de permanganate neutre de potasse, n'est pas sensiblement attaqué, et ce n'est qu'au bout de plusieurs mois que l'on observe une faible réduction avec production d'un peu de carbonate; mais en présence d'un excès d'alcali et à 100 degrés on constate, au bout de dix heures par exemple, la formation d'une quantité notable d'acide oxalique Berthelot) :

$$C^4H^4O^4 + 3\,O^2 = C^4H^2O^8 + H^2O^2.$$

Lossen a reproduit depuis la même transformation, le mélange des deux sels est évaporé à sec et soumis à une légère calcination, on obtient de la sorte une plus grande quantité d'oxalate.

L'acide acétique absorbe le bioxyde d'azote et l'acide nitreux en donnant un liquide bleu qui se prend, par le refroidissement, en une masse de lamelles cristallines bleues; ce liquide chauffé dégage des vapeurs brun foncé (Reinsch).

L'acide acétique dilué, porté à 175 degrés avec de l'eau et de l'oxyde noir de cuivre, ou ce qui revient au même, une solution faible d'acétate de cuivre chauffée à cette température, donnent de l'acide carbonique et de l'eau, en même temps qu'il se produit de l'oxydule ou du cuivre métallique suivant les proportions ou la durée de la chauffe (Riban).

Avec les solutions très concentrées d'acétate de cuivre, et par une chauffe de peu de durée, l'acide acétique se convertit en acide oxy-acétique ou glycolique (Cazeneuve) :

$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^6.$$

La même transformation avait été déjà effectuée par Reinh Hoffmann, et par voie indirecte, en passant par l'acide monochloracétique que l'on décompose par les alcalis :

$$C^4H^3ClO^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^6 + HCl.$$

Kékulé arrive au même but en traitant le chloracétate d'argent par l'hydrogène sulfuré.

ACTIONS RÉDUCTRICES.

Action de l'hydrogène. — L'acide acétique résiste à l'action des agents réducteurs ordinaires, amalgame de sodium, zinc et acide chlorhydrique, etc., et d'après Seytzeff, à celle du palladium hydrogéné. Cependant, M. Berthelot est parvenu à le réduire en le chauffant en vase clos, à 275 degrés, avec une solution saturée d'acide iodhydrique; il se transforme alors intégralement en eau et en son carbure générateur, l'hydrure d'éthylène, en vertu de l'équation suivante :

$$C^4H^4O^4 + 6\,HI = C^4H^6 + 2\,H^2O^2 + 3\,I^2.$$

On peut encore obtenir sa réduction par des méthodes indirectes, par

exemple, en distillant un mélange d'acétate et de formiate de chaux, ce qui donne, entre autres produits, l'aldéhyde (Limpricht) :

$$C^4H^3CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^4H^4O^2 + C^2O^4Ca^2O^2,$$

ou en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'anhydride acétique, ce qui engendre de l'alcool (Linnemann) :

$$(C^4H^3O^3)^2 + 4H^2 = 2C^4H^6O^2 + H^2O^2.$$

On sait donc revenir maintenant de l'acide acétique à ses générateurs l'hydrur d'éthylène C^4H^6, à l'alcool $C^4H^6O^2$, à l'aldéhyde $C^4H^4O^2$.

ACTIONS DIVERSES.

L'acide acétique, soumis à l'action du chlore, se change lentement à froid et à la lumière diffuse et rapidement à chaud ou à la lumière solaire, en produits de substitution chlorés, acides mono-, di- et trichloracétique (Dumas, Leblanc, R. Hoffman, H. Müller). Ces produits prennent naissance plus facilement en présence d'un peu d'iode ; on constate alors dans les liquides la production d'une petite quantité d'acide iodacétique, qui doit servir de terme de transition entre l'acide et son composé chloré (H. Müller).

Le brome se dissout très bien dans l'acide acétique, sur lequel il n'agit que très lentement à la température ordinaire (Balard).

A 100 degrés et après un temps assez long, il se forme d'abord une combinaison du brome avec l'acide et ultérieurement des produits de substitution. En chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de brome et d'acide, on constate que les temps de la chauffe croissant en progression arithmétique, les quantités d'acide bromhydrique dégagé croissent en progression géométrique (C. Hell et O. Mühlaüser).

Si l'on ajoute, avec précaution, du brome à de l'acide acétique dissous dans le sulfure de carbone, on peut isoler, sous forme d'aiguilles rouges, le produit d'addition $C^4H^4O^4,Br^2$ ou plus exactement $(C^4H^4O^4Br^2)^4 + HBr$ (Hell et Mulhauser). Ces combinaisons sont instables.

L'acide acétique et le brome chauffés à 120 degrés et au delà donnent les acides mono et bibromacétique (Perkin et Duppa).

Avec le brome et l'acide acétique dilué, chauffés à 170 degrés, il se produit un peu de bromoforme (Bourgoin).

L'iode ne peut être substitué directement à l'hydrogène de l'acide acétique, mais le chlorure d'iode réagit sur l'acétate de soude pour former de l'acétate d'iode, composé isomérique avec l'acide iodacétique (Schützenberger).

Le chlorure de soufre attaque les acétates et engendre, notamment, de l'acide acétique anhydre, de l'acide sulfureux, des sulfures, des chlorures et des sulfates métalliques. Si l'on continue l'opération et chauffe plus fortement, il se

produit alors de l'oxyde de carbone, de l'acétone, du soufre libre et un liquide jaune d'une odeur suffocante (Heintz, Schlagdenhauffen).

La plupart des chlorures des métalloïdes ou des chlorures de radicaux métalloïdiques, décomposables par l'eau, réagissent également sur l'acide acétique ou sur les acétates alcalins pour les convertir en chlorure d'acétyle ; tels sont les composés chlorés du phosphore, trichlorure, pentachlorure et oxychlorure, etc. (Cahours, Ritter, Gehrardt, Béchamp). S'il y a un excès d'acétate alcalin, le chlorure d'acétyle réagissant sur lui peut conduire finalement à l'anhydride acétique (Gehrardt).

Le pentabromure de phosphore donne également du bromure d'acétyle, et par un excès d'acide, l'anhydride acétique (Ritter).

L'iodure de phosphore ou un mélange d'iode et de phosphore réagissent sur l'acide acétique avec dégagement d'acide iodhydrique et sans doute formation d'iodure acétique; un mélange d'iode et de trichlorure de phosphore donne du chlorure d'acétyle et de l'iodure de phospore d'après Ritter, mais la même transformation en chlorure acétique peut être effectuée, ainsi que M. Béchamp l'a montré, avec le trichlorure seul.

Le tri- et le pentasulfure de phosphore convertissent l'acide acétique en acide thiacétique (Kékulé, Ulhrich).

D'après M. Gustavson, le chlorure de bore transforme l'acide acétique en chlorure acétique avec dégagement d'acide chlorhydrique et production d'une substance cristallisée, décomposable par l'eau en acides acétique et borique (peut-être un anhydride boroacétique ?).

L'oxychlorure de carbone liquide agit comme les chlorures de phosphore, il suffit de chauffer, en tube scellé, le mélange des deux corps pour obtenir du chlorure d'acétyle, du gaz carbonique et de l'acide chlorhydrique (Kempf) :

$$C^4H^4O^4 + C^2O^2Cl^2 = C^4H^3O^2Cl + C^2O^4 + HCl.$$

Le pentachlorure d'antimoine donne également du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il est ramené à l'état de trichlorure (Lössner).

Le chlorure de titane et le chlorure stannique réagissent aussi avec dégagement d'acide chlorhydrique (A. Bertrand).

D'après M. Etard, lorsqu'on fait réagir l'acide chlorochromique sur l'acide acétique, il ne se forme point de chlorure d'acétyle, mais il se dégage du chlore, et l'on obtient du sesquichlorure de chrome et un sel cristallisé de formule complexe :

$$Cr^2O^7 2 [Cr^2(C^2H^3O^2)^5] 8 H^2O.$$

Ce serait un acétochromate de chrome contenant ce métal à la fois sous forme acide et basique.

L'acide sulfurique est sans action sur l'acide acétique à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe le mélange, il se colore fortement et laisse dégager de l'acide carbonique et du gaz sulfureux. Si au lieu de prendre l'acide ordinaire

on emploie un excès d'acide de Nordhausen, le mélange s'échauffe sans produire de gaz; en élevant la température il se dégagera de l'acide carbonique, mêlé de 5 à 10 pour 100 de gaz sulfureux.

L'acide acétique se dissout dans l'acide sulfurique anhydre sans dégagement gazeux, et si l'on chauffe cette dissolution, il se fait de l'acide sulfacétique $C^4H^4O^4,2SO^3$ (Melsens). Le même corps prend également naissance lorsque l'on chauffe, à 140 degrés, la chlorhydrine sulfurique avec de l'acide acétique (Baumstark).

L'acide acétique distillé sur de l'acide phosphorique anhydre donne une petite quantité d'anhydride; d'autres agents déshydratants, le chlorure de zinc par exemple, sont sans action, même à une température de 160 degrés, longtemps maintenue (Gal et Etard, Bauer).

Chauffé avec un excès de bases alcalines ou alcalino-terreuses, il donne des produits qui varient avec leur nature, leur proportion, etc., tels que le gaz des marais, l'éthylène et ses homologues, l'acétone (Persoz, Dumas, Berthelot), ainsi que nous le verrons en traitant de la décomposition pyrogénée des acétates.

L'acide acétique, conformément aux données thermiques, déplace partiellement l'acide fluorhydrique du fluorure de potassium, tant dans l'état anhydre qu'à l'état dissous.

Ce déplacement partiel de l'acide fluorhydrique est dû à la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium (Berthelot et Guntz).

BIBLIOGRAPHIE

ACIDE ACÉTIQUE (1).

ADET. — Sur l'acide acéteux et acétique. *Ann. chim.*, XXVII, 299.

BADOLIER. — Préparation de l'acide acétique. *Ann. de chim.*, n° 109, 111.

BALARD. — Action du brome sur l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [2], XXXII, 377.

BASILE VALENTIN. — Acide acétique par la distillation du vert-de-gris.

BAUER. — Action du chlorure de zinc sur l'acide acétique. *Wien. Acad. Ber.*, XXXV, 148; et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CX, 303.

BAUMSTARK. — Action de la chlorhydrine sulfurique sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXL, 75, et *Jahresb.* (1866), 284.

BÉCHAMP. — Acide acétique dans le Gincko biloba. *Ann. chim. et phys.* [4], t. I, 288.

— Acide acétique de fermentation de la glycérine. *Compt. rend.*, LXIII, 668 et *ibid. Ann. chim. et phys.* [4], XIII, 103.

— Sur l'acide acétique et les acides gras de la fermentation alcoolique. *Compt. rend.*, LVI, 969, 1086, 1231.

— Action du trichlorure de phosphore sur les acides organiques. *Compt. rend.*, XL, 944; XLII, 224.

BENKIESER. — Action des acides iodique et periodique sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u Pharm.*, XVII, 858.

BERTHELOT. — Synthèse de l'acide acétique par l'acétylène. *Bull. Soc. de chim.*, XIII, 23 XIV, 113.

— Décomposition pyrogénée de l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3e], XXXIII, 295; LIII, 187.

— Oxydation de l'acide acétique. *Bull. Soc. de chim.*, VIII 390.

(1) Voyez plus loin pour la bibliographie de l'anhydride, des acétates et des autres dérivés substitués.

BERTHELOT. Action de l'acide iodhydrique sur l'acide acétique. *Bull. Soc. chim.*, VII, 53 et *Ann. chim. et phys.* [4], XX, 478.
— Action de la chaleur sur les acétates, etc. *Ann. chim. et phys.* [2], LIII, 158.
— Déplacement réciproque des acides combinés à l'oxyde de mercure. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 104.
BERTHELOT et GUNTZ. — Acide acétique et fluorures. *Bull. Soc. chim.*, XLI, 581.
BERTHELOT et OGIER. — Chaleur spécifique de l'acide acétique gazeux. *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 60.
BERTHOLLET. — Acide acéteux et acétique. *Mém. de l'Acad.*, 1783.
A. BERTRAND. — Action du chlorure de titane, d'étain, sur l'acide acétique. *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 252.
BERZELIUS. — Composition de l'acide acétique, des acétates, etc. *Annales of philosophy*, IV, 323; V, 174.
BINEAU, — Densité de vapeur de l'acide acétique. *Compt. rend.*, XIX, 767.
— Densités de vapeur de l'acide acétique à basse température. *Ann. chim, et phys.* [3], XVIII, 236.
BOURGOIN. — Electrolyse de l'acide acétique et des acétates. *Ann. chim et phys.* (4), XIV, 157.
— Action du brome sur l'acide acétique dilué. *Ann. chim. et phys.* [5], XXII, 301.
BOUTLEROW. — Action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc méthyle. *Rép. chim. pure*, V, 588.
— Oxydation des alcools secondaires et tertiaires. *Zeitschr. f. Chem.*, 1871, p. 481.
BRACONNOT. — Acide acétique dans l'infusion du tan. *Ann. chim. et phys.* [2], L. 376.
BRENDECKE. — Putréfaction de la fibrine et de la caséine (ac. acétique). *N. Br. Arch.*, LXX, 26.
BROWN. — Acide acétique dans l'électrolyse du sucre interverti. *Jahresb.*, 786 (1872).
BULINSKI. — Acide acétique dans les liquides animaux. *Med. chem. unters. aus. Hoppe-Seylers Laborat*, II, 240.
BUSSY et BUIGNET. — Contraction et froid produit par les mélanges d'eau et d'acide acétique. *Compt. rend.*, LIX, 687.
CAHOURS. — Densité de vapeur de l'acide acétique à diverses températures. *Compt. rend.*, XIX, 771 et *ibid.*, XX, 51.
— Densité dans la vapeur de mercure et de soufre. *Compt. rend.*, LXIII, 17.
— Action du perchlorure de phosphore sur les composés organiques. *Compt. rend.*, XXV, 724.
CAZENEUVE. — Décomposition de l'acétate de cuivre; oxydation de l'acide acétique. *Compt. rend.*, LXXXIX, 525.
CHAPMANN et MILES SMITH. — Action de l'acide acétique sur le nitrate d'amyle. *Journ. Chem. Soc.*, VII, 185 et *Bull. Soc. Chim.*, XII, 461.
CHAPMANN et THORP. — Action de l'acide chromique sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLII, 162.
CHAPTAL. — Sur l'acide acéteux et acétique. *Ann. de chim.*, XXVIII, 113.
CHAUTARD. — Acide acétique, oxydation de l'acide pyrotérébique. *Jahresb.*, 652 (1855).
CHENEVIX. — Décomposition pyrogénée des acétates. *Ann. de chim.*, LXIX, 5.
CHIOZZA. — Acide acétique, oxydation de l'acide eimanique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 264.
COQUILLON. — Acide acétique dans l'oxydation de l'éthylène par l'oxygène libre. *Compt. rend.*, LXXVII, 444.
COURTENVAUX (marquis de). — Concentration et congélation du vinaigre radical. *Mém. des sav. étrangers*, V, année 1762, 72.
DABIT. — Sur l'acide acéteux et acétique. *Ann. de chim.*, XXXVIII, 66.
DAMIEN. — Indice de réfraction des dissolutions aqueuses d'acide acétique. *Compt. rend.*, XCI, 323.
DARRACQ. — Sur l'acide acéteux et acétique. *Ann. de chim.*, XLI, 264.
— Action d'agents oxydants sur l'acide acétique. *Gmelin Handb. d. org. Chem.*, 4 *aufl.*, I, 625.
DEVILLE (SAINTE-CLAIRE). — Dissolution de l'acide acétique. *Compt. rend. de l'Acad.*, L, 537.
DÉROSNE. — Distillation de l'acétate de cuivre, cité par Klaproth. *Dict. de chim.*, édit. franç., I, 29.
DÖBEREINER. — Oxydation de l'alcool en présence du noir de platine dans *Gmelin Handb. d. org. Chem.*, 4 *aufl.*, I, 620.
DOGIEL. — Acide acétique dans la bile. *Zeitschr. f. Chem.*, (1867), 509.
DOMAC. — Acide acétique dans l'action de l'acide hypochlorique sur l'hexylène. *Liebig's Ann. chem.*, CCXIII, 124, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 39.

DUMAS. — Action des alcalis sur l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 92.
— Densité de vapeur de l'acide acétique. *Traité de chimie.*
— Action du chlore sur l'acide acétique. — Acide trichloracétique. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 75, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXII, 106.
DURANDE. — Manuel de chimie de Morveau, 1777.
EBELMEN. — Acide acétique dans le bois humide. *Jahresb.* (1851), 436.
ERLENMEYER et GRUNSWEIG. — Oxydation de l'acide isobutyrique. *Deuts. chem. Gesells.* (1870), 897.
ERLENMEYER et HELL. — Acide acétique dans la valériane. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLX, 272.
ETARD. — Action de l'acide chlorochromique sur l'acide acétique. *Compt. rend.* LXXXIV, 128.
FAVRE et QUAILLARD. — Dét. thermiques sur les mélanges d'eau et d'acide acétique. *Compt. rend.*, L, 1150.
FAVRE et SILBERMANN. — Chaleur de combustion de l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 438.
FOURCROY et VAUQUELIN. — Acide pyroligneux dans Fourcroy, *Syst. des conn. chim. Discours préliminaire*, 139.
FRANCHIMON et ZINCKE. — Acide acétique dans l'*Heracleum giganteum*, etc. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXIII, 193.
FRANCKLAND et DUPPA. — Acide acétique dans l'oxydation des matières organiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 7.
FRANCKLAND et KOLBE. — Acide acétique par le cyanure de méthyle. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXV, 298.
FREUND. — Fermentation du son, acide acétique. *Journ. prak. Chem.* [2[, III, 224.
FRIEDEL. — Acide acétique dans l'action des hydracides sur l'acétone. *Compt. rend.*, XLVI, 1165.
GAL et ETARD. — Action de l'anhydride phosphorique sur l'acide acétique. *Compt. rend.*, LXXXII, 457.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — Composition de l'acide acétique. *Recherches physico-chimiques*, II, 308.
GEBER. — De investigatione Magisterii.
GERHARDT. — Recherches sur les acides organiques anhydres. Action de l'oxychlorure de phosphore sur les acides. *Compt. rend.*, XXXIV, 755.
GEOFFROY. — Cité par Klaproth, p. 28. Congélation du vinaigre.
GEUTHER et FROHLICH. — Présence de combinaisons acétiques dans quelques végétaux. *Zeitsch. f. Chem.* (1870), 26.
GLADSTONE. — Acide acétique et acétates. Énergie réfringente spécifique. *Phil. Mag.* [4], XXXVI, 311, et *Jahresb.* (1868), 119.
GMELIN. — *Handb. d. org. Chem.*, 4 *aufl.*
GORUP-BESANEZ. — Acide acétique dans les fruits de quelques végétaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIX. 396.
— Acide acétique. Oxydation de l'acide cholalique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLVII, 284.
GRIMAUX. — Point de congélation des mélanges d'eau et d'acide acétique. *Compt. rend.*, LXXVI, 486, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 393.
— Sur les hydrates des acides gras monobasiques. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 534.
GRIMM. — Acide acétique dans la distillation de la résine du pin. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CVII, 255.
GRUNZWEIG. — Acide acétique dans le fruit du caroubier. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXII, 193.
GUCKELBERGER. — Acide acétique dans l'oxydation des matières albuminoïdes. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIV, 62.
GUSTAVSON. — Action du chlorure de bore sur l'acide acétique. *Zeitsch. f. Chem.* (1870), 521, et *Jahresb.* (1870), 397.
HANTZ. — Acide acétique dans les fleurs de divers végétaux. *Journ. prak. Chem.*, LXII, 317.
HARNITZ-HARNITSKY. — Synthèse de l'acide acétique par l'oxychlorure de carbone et le gaz des marais. *Bull. Soc. chim.*, III, 364.
HEINTZ. — Action du chlorure de soufre sur les acétates. *Ann. Chem. u. Pharm.*, C, 372.
HELL et MULHAUSER. — Action du brome sur l'acide acétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 2102; (1878), 241; (1879), 727 et 735.
HIGGINS. — Composition de l'acide acétique. *On acetous acid.*, 26.
HLASIWETS. — Acide acétique dans la distillation de l'asa fœtida, et dans l'oxydation de l'essence de thérébenthine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXI, 23.
HOFFMANN (Reinh). — Transformation de l'acide acétique en acide glycolique, acide chloracétique. *Jahresb.* (1857), 347.

How. — Acide acétique dans la fermentation du citrate de chaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXXIV, 287.
Kékulé. — Production d'acide acétique dans l'oxydation des composés organiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXII, 317.
— Transformation de l'acide acétique en acide glycolique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CV, 286.
— Action des sulfures de phosphore sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XC, 311.
Kékulé et Rinner. — Oxydation de quelques matières organiques. *Deuts. chem. Gesells.* (1873), 386.
Keller. — Acide acétique. Oxydation du gluten. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXII, 24.
Kempf. — Action de l'oxychlorure de carbone acétique. *Journ. prak. Chem.* [2], I, 402, et *Jahresb.* (1870), 396.
Klaproth. — Distillation de l'acétate de cuivre. *Dict. de Klaproth*, trad. franç., I, 29.
Klinger. — Fermentation de l'urine diabétique (acide acétique). *Ann. Chem. u. Pharm.*, CVI, 18.
Koch et Kolbe. — Oxydation de l'acide succinique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 173.
Kolbe. — Electrolyse des acétates. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIX, 279.
— Electrolyse de l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIX, 260.
Kolbe et Kempf.— Electrolyse des acétates. *Journ. prak. Chem.* [2], IV, 46.
Kopp. — Constantes de l'acide acétique. *Pogg. Ann.*, LXXII, 1 et 223.
Lapschin et Tichanowitsch. — Action du courant électrique sur l'acide acétique. *N. Pétersb. Acad. Bull.*, IV, 81, et *Jahresb.* (1861), 50.
Lavoisier. — Acide acétique dans l'oxydation de l'alcool du vin. *Traité élément. de chim.*, 2e édit. I, 147 et 159. (Voy. aussi ses Mémoires.)
Leblanc. — Acide monochloracétique. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 212.
Lescœur. — Mouvement gyratoire de l'acide acétique sur l'eau. *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 270.
Liebermann. — Dissolution du soufre dans l'acide acétique. *Deutsch. chem. Gesells.*, 866 (1887) et *Jahresb.*, 209 (1877).
Liebig. — Transformation de l'alcool et de l'aldéhyde en acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XIV, 166.
— Fermentation acétique. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIII, 194.
— Acide acétique dans la fermentation du malate de chaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXX, 363.
Liebig et Pelouze. — Décomposition pyrogénée de l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XC, 296, et *Ann. chim. et phys.* [2], LXII, 442 et LXIII, 142.
Limpricht. — Transformation de l'acide acétique en aldéhyde. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCVII, 368.
Linnemann. — Transformation de l'anhydride acétique en alcool. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 249, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 272.
Lossen. — Oxydation de l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 174, et *Bull. Soc. chim.*, XI, 311.
Lössner. — Action du pentachlorure d'antimoine sur l'acide acétique. *Journ. prak. Chem.* [2], XIII, 418, et *Jahresb.*, 1876, 304.
Lowitz. — Préparation de l'acide acétique, etc. *Chem. Ann.* von Creel, 1785, I, 255; 1789, II, 584; 1790, I, 206; 1793, I, 219. *Allgem. Journ.* von Schérer, III, 600.
Lucius. — Acide acétique dans le guano. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIII, 105.
Maquenne. — Action de l'effluve sur l'acide acétique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 60.
Marignac. — Chaleur spécifique des dissolutions aqueuses d'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [5], VIII, 419.
Marsson. — Acide acétique dans la distillation du succin. *Arch. pharm.* [2], LXII, 1.
Matteuci. — Sur la composition de l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [2], LII, 134.
Melsens. — Acide acétique par l'hydrogénation de l'acide trichloracétique. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 233.
— Acide sulfacétique. *Mém. de l'Acad. roy. de Bruxelles*, XVI, et *Ann. chim. et phys.* [3], V, 392, et X, 370.
Millon.— Oxydation des substances organiques par l'acide iodique. *Compt. rend.*, XIX, 270.
Millon et Reiset. — Action de la chaleur sur l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], VIII, 290.
Mollerat. — Poids spécifique de l'acide acétique. *Ann. de chim.*, LXVIII, 88.
Moro. — Acide acétique dans l'écorce du viburnum opulus. *Chem. Gaz.* (1853), 281.
Muller. — Putréfaction de la levure de bière (acide acétique). *Journ. prak. Chem.*, LXX, 65.
H. Muller. — Emploi auxiliaire de l'iode pour chlorer les composés organiques ac. chloracétiques, etc. *Zeitsch. Chem.*, (1862), 102; (1864), 478; *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 156; *Rép. chim. pure*, 1862, 427.
Nollner. — Acide acétique dans la fermentation du tartrate de chaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXVIII, 299.

OSTWALD. — Dynamique chimique, acide acétique, acétates, etc. *Journ. prak. Chem.* [2], XXVII, 1 et *Jahresb.* 15 (1883).
OUDEMANS. — Sur les poids spécifiques de l'acide acétique et de ses mélanges avec l'eau, édit. à Bonn, ann. 1866, et *Zeits. Anal. chem.*, V, 452.
PASTEUR. — Sur l'acide acétique dans la fermentation alcoolique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 160.
— Même sujet. *Compt. rend.*, LVI, 989 et 1109.
— Mémoire sur la fermentation acétique. *Ann. scientif. de l'Éc. normale*, 1 (1864).
— Etudes sur le vinaigre. In-8°. Paris, Gauthier-Villars, [1868].
PEDLER. — Acide acétique, dans l'oxydation de l'acide valérique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVII, 243.
PELLETIER. — Action d'agents oxydants sur l'acide acétique. *Gmel. Handb. d. organ. Chem.*, *4 aufl.*, I, 626.
PELOUZE. — Influence exercée par l'eau sur un grand nombre de réactions chimiques. *Ann. chim. et phys.* [2], L, 314 et 434.
PELOUZE et GELIS. — Production d'acide acétique dans la fermentation butyrique. *Compt. rend.*, XVI, 1262.
PERKIN et DUPPA. — Action du brome sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CV, 51, et CVIII, 107.
PERSOZ. — Recherches sur l'acide acétique. *Compt. rend.*, IV, 468.
POPOFF. — Acide acétique dans l'oxydation de certaines acétones. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXII, 151.
PROUST. — Acide acétique. *Journ. de phys.*, LVI, 201.
REDTENBACHER. — Acide acétique dans la fermentation de la glycérine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LVII, 176.
— Acide acétique dans l'oxydation des acides gras élevés et de l'acide oléique. *Jahresb.* (1849), 447.
REINSCH. — Action du bioxyde d'azote et de l'acide nitreux sur l'acide acétique. *Journ. prak. Chem.*, XXVIII, 395.
RIBAN. — Décomposition des acétates métalliques. Oxydation de l'acide acétique. *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 98, et *Compt. rend.*, XCIII, 1140.
— Formation d'acide acétique dans l'oxydation du camphène. *Ann. chim. et phys.* [5], VI, 389.
RICHTER. — Densité de l'acide acétique. *Ghelen's Journ.*, IV, 11.
RIGAULT. — Acide acétique dans la fermentation du mucate de chaux. *Compt. rend.*, L, 782.
RITTER. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCV, 208.
ROSCOE. — Composition des acides aqueux dont le point d'ébullition est constant. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCVI, 203, et CXXV, 319; *Rép. chim. pure*, III, 214, et *Bull. Soc. chim.*, 1863, 318.
ROUX. — Préparation de l'acide acétique cristallisable. *Rev. scientifique*, XXIV, 5.
RÜDORFF. — Point de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1870), III, 390 et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 215.
SALOMON. — (Proverbes de), XXV, 20.
SCHEERER. — Acide acétique dans les liquides animaux. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIX, 196.
— Acide acétique dans les eaux minérales. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCIX, 275.
SCHLAGDENHAUFFEN.— Action du chlorure de soufre sur l'acide acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 299.
SCHNEIDER. — Acide acétique dans l'oxydation de l'huile de navette. *Ann. Chem u. Pharm.*, LIX, 48.
SCHOTTIN. — Acide acétique dans les liquides animaux. *Jahresb.* (1851), 704.
SCHÖNBEIN. — Acétates de peroxydes. *Rép. chim. pure*, 1859, 85.
SCHUTZENBERGER. — Acétate de chlore, d'iode, de cyanogène, etc. *Compt. rend.*, LII, 135, et *Rép. chim. pure*, 1861, 145, et 1862, 153, 268.
SCHWEITZER. — Présence de composés acétiques dans quelques végétaux. *Journ. prak. Chem.*, LIII, 437.
SEYTZEFF. — Action du palladium hydrogéné sur l'acide acétique. *Journ. prak. Chem.* [2], VI, 128, et *Jahresb.* (1872), 279.
SORBY. — Production d'acide acétique dans l'action de l'eau sur le bois. *Compt. rend.*, L. 990.
STAHL. — Acide acétique, in *Specimen Becherianum*, publié en 1702.
STENHOUSE. — Acide acétique dans la formation du *Fucus nodosus*, etc. *Jahresb.* (1851), 436.
SULLIVAN. — Putréfaction de la farine (acide acétique). *Jahresb.* (1858), 230.

THÉNARD (P. et A.). — Action de l'effluve électrique sur l'acide acétique. *Compt. rend.*, LXXVI, 1048.
THUDICUM. — Acide acétique dans les liquides animaux. *Journ. chem. Soc.* [2], CVIII, 400.
TROMMSDORF. — Action de la chaleur sur l'acide acétique. *Journ. de chimie*, V, 573.
TROOST. — Combinaisons de l'acide acétique avec le gaz ammoniac. *Compt. rend.*, XCIV, 791.
— Densité de vapeur de l'acide acétique. *Compt. rend.*, LXXXVI, 331 et *Bull. soc. chim.*, XXX, 504.
ULRICH. — Action des sulfures de phosphore sur l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIX, 273.
VOGEL. — Acide acétique dans les eaux minérales. *N. Jahresb. Berz.*, VI, 209.
VOGEL (A). — Acide acétique dans la tourbe. *N. hép. pharm.*, XVI, 161.
VULPIUS. — Solubilité du phosphore dans l'acide acétique. *Archiv. pharm.* [3], XIII, 38 et 229, et *Jahresb.* (1878), 223.
WANKLYN. — Synthèse de l'acide acétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, III, 234, et *Rép. chim. pure*, II (1860), 27.
WAREN DE LA RUE et H. MULLER. — Combinaison acétique dans le *Ficus rubiginosa*. *Zeits. f. Chem.* (1860), 743.
WARENTRAPP. — Acide acétique. Oxydation de matières organiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXV, 196.
WESTENDORF. — Dissert. de acét. conc. etc. Göttingen, année 1772.
WETHERILL. — Acide acétique dans les huiles empyreumatiques. *Jahresb.* (1853), 441.
WUNDER. — Acide acétique dans les végétaux. *Journ. prak. Chem.*, LXIV, 499.
ZINCKE. —Présence de l'acide acétique dans l'*Heracleum spondilium*. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLII, 1.

---

§ 2.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

Équiv..... $C^8H^6O^6 = C^4H^2O^2(C^4H^4O^4)$.
Atom..... $C^4H^6O^3 = CH^3 - CO - O - CO - CH^3$.

SYN. : *Acide acétique anhydre, oxyde d'acétyle.*

L'acide acétique anhydre a été découvert par Gerhardt en 1852.

Il se produit dans l'action du tri-, du penta- ou de l'oxychlorure de phosphore sur les acétates alcalins, du chlorure de soufre sur ces mêmes acétates (Gerhardt, Heintz, Schlagdenhauffen). Il se forme d'abord du chlorure d'acétyle qui, réagissant consécutivement sur le sel alcalin, engendre l'anhydride :

$$PO^2Cl^3 + 3\,C^4H^3KO^4 = PO^5,3\,KO + 3\,C^4H^3O^2Cl.$$
$$C^4H^3O^2Cl + C^4H^3KO^4 = KCl + C^8H^6O^6.$$

Avec le chlorure de soufre on a du chlorure, du sulfate et du sulfure de sodium, du soufre libre, de l'acide sulfureux et de l'anhydride acétique.

On peut le produire encore en faisant réagir, selon Gerhardt, le chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse ; l'acide acétobenzoïque qui se forme d'abord,

se résout par la chaleur en anhydrides acétique et benzoïque, aisément séparables :

$$C^4H^3KO^4 + C^{14}H^5O^2Cl = C^{18}H^8O^6 + KCl.$$
$$2\,C^{18}H^8O^6 = C^8H^6O^6 + C^{28}H^{10}O^6.$$

MM. Kanonikoff et Saytzeff obtiennent l'anhydride acétique par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide acétique cristallisable.

L'anhydride acétique se forme, encore, lorsqu'on fait agir l'acide phosphorique anhydre sur l'acide cristallisable (Gal et Etard), le chlorure d'acétyle sur la baryte (Gal), et en chauffant à vase clos, à 165 degrés, le sulfure de carbone avec les acétates de plomb ou d'argent :

$$2(C^4H^3PbO^4) + CS^2 = C^8H^6O^6 + 2\,PbS + CO^2.$$

(Broughton.)

PRÉPARATION.

On le prépare, d'après Gerhardt, en faisant tomber, goutte à goutte, de l'oxychlorure de phosphore sur de l'acétate de potasse fondu placé dans une cornue en rapport avec un récipient ; la réaction, très vive, s'effectue à froid et une partie du liquide distille ; on le rectifie trois ou quatre fois sur de l'acétate de potasse, puis on le fractionne en ne recueillant que ce qui passe vers 137 degrés et rejetant la petite quantité de produit passant avant cette température ; aujourd'hui on mettrait la cornue en rapport avec un réfrigérent ascendant. En procédant ainsi, on obtient 100 grammes d'acide acétique anhydre pur, si l'on a opéré sur 400 grammes d'acétate de potasse et 150 grammes d'oxychlorure de phosphore.

On peut encore, suivant le même auteur, préparer plus aisément l'anhydride à l'aide du protochlorure de phosphore. On fait arriver, goutte à goutte, une partie de chlorure sur un peu plus du double d'acétate de potasse fondu, il distille d'abord, sans que l'on ait besoin de chauffer, du chlorure d'acétyle mêlé d'un peu de chlorure phosphoreux, on recueille ainsi en chlorure d'acétyle la moitié du chlorure de phosphore employé, mais ensuite il faut chauffer et l'on recueille en acide acétique anhydre le tiers environ du chlorure phosphoreux ; le produit contient des traces de matières phosphorées à odeur alliacée ; une nouvelle distillation sur l'acétate de potasse le donne pur.

On a modifié très avantageusement ce procédé en préparant d'abord, isolément, le chlorure d'acétyle que l'on fait agir ensuite sur l'acétate alcalin. Pour cela, on introduit dans une cornue ou un ballon, munis d'un réfrigérant à reflux, de l'acétate de soude récemment fondu et grossièrement pulvérisé ; puis l'on y fait tomber goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à robinet, une proportion équivalente de chlorure acétique. On emploiera 82 parties d'acétate de soude pour 78,5 de chlorure, mais il est préférable d'augmenter un peu la dose de l'acétate. Au début la masse s'échauffe notablement et le chlorure d'acétyle volatilisé est ramené, grâce à l'appareil à reflux, au contact de l'acétate alcalin.

Lorsque tout le chlorure a été ajouté, on remue la masse avec une forte baguette et on l'abandonne quelque temps à elle-même ; enfin on distille jusqu'à refus, en chauffant la cornue dans un bain d'huile. Le produit brut est mis en contact avec 8 à 10 parties d'acétate fondu, pulvérisé, afin d'éliminer les dernières traces de chlorure d'acétyle, on distille et on fractionne. Il passe d'abord, au-dessous de 138 degrés, un mélange de chlorure d'acétyle et d'acides acétiques anhydre et hydraté, utilisables pour certaines opérations ; on recueille ensuite, de 138-140 degrés, de l'anhydride que l'on peut considérer comme pur.

MM. Saytzeff et Kanonnikoff préparent l'anhydride acétique par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide acétique cristallisable ; on obtient ainsi en acide anhydre pur à peu près 50 pour 100 de la quantité théorique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide acétique anhydre est un liquide incolore, mobile, d'une odeur extrêmement forte, analogue à celle de l'acide acétique, mais plus vive et rappelant en même temps celle des fleurs d'aubépine.

Densité à zéro et volume d'après H. Kopp :

$$D = 1{,}0969.$$

$$V = 1 + 0{,}00105037t + 0{,}0000018389t^2 + 0{,}0000000079165t^3.$$

Densité à 20°,5 d'après Gerhardt : 1,073. — Poids spécifique à 15 degrés : 1,07925 ; coefficient de capillarité à 12°,7 = 6,121 ; cohésion moléculaire : 673,8 (Mendéléeff).

Son pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{d}$ est 0,1101 (Schrauf).

L'anhydride acétique bout à 137°,5 sous la pression de 750 millimètres (Gerhardt) ; à 138 degrés, pression 760 millimètres (H. Kopp). Sa vapeur irrite vivement les yeux.

Cahours a trouvé pour sa densité de vapeur :

A 152°	3,673
A 172°	3,580
A 185°	3,563
A 228°	3,534
A 242°	3,487
A 255°	3,489
Théorie	3,562

La transformation de l'anhydride acétique en acide hydraté en présence d'un excès d'eau :

$$(C^4H^3O^3)^2 + H^2O^2 = 2\,C^4H^4O^4 \text{ dégage } 13^{Cal},900.$$

(Berthelot.)

L'anhydride acétique est conducteur de l'électricité, mais il n'éprouve pas de décomposition sensible sous l'influence du courant (Bleekrode).

C'est un corps très avide d'eau qui s'hydrate au contact de l'air. Cependant, si on le projette dans l'eau, il ne s'y mélange pas immédiatement et tombe au fond sous forme de gouttes oléagineuses, qui ne se dissolvent qu'en agitant le mélange pendant quelque temps ou en chauffant légèrement.

L'acide acétique anhydre peut déterminer la séparation de l'eau de certaines combinaisons organiques; c'est ainsi que, d'après M. Flawitzky, il transforme le monohydrate de térébenthène $C^{20}H^{16},H^2O^2$ en un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$, l'isotérébenthène.

Il dissout à l'ébullition des quantités assez considérables de soufre et d'iodure mercurique. Le premier se dépose par refroidissement en cristaux penniformes, le second sous forme de paillettes qui appartiennent d'abord à la modification jaune et passent ensuite à la variété rouge (Rosenfeld).

L'acétate de potasse anhydre se dissout dans l'anhydride en formant une combinaison cristallisée, déliquescente :

$$2\,C^4H^3KO^4 + C^8H^6O^6,$$

qui régénère à la distillation l'acétate neutre de potasse et l'anhydride. Il est donc nécessaire, toutes les fois que l'on purifie l'anhydride acétique par des rectifications sur les acétates alcalins, d'élever suffisamment la température pour détruire cette combinaison (Gerhardt).

Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'acide acétique anhydre chauffé à 100 degrés dans une cornue, on recueille à la distillation du chlorure d'acétyle, tandis qu'il reste dans le vase distillatoire de l'acide monochloracétique.

Le brome transforme pareillement l'anhydride, à la température ordinaire, en bromure d'acétyle et acide monobromacétique (Gal). Il se formerait, en outre, suivant M. Urech, une combinaison de l'anhydride avec le bromure d'acétyle.

L'iode n'agit pas au-dessous de 200 degrés et au delà il ne donne que de l'acide iodhydrique et du charbon (Gal). Un mélange d'anhydride d'iode et d'acide iodique produit de l'acide iodacétique, c'est un procédé commode pour la préparation de ce corps (Schützenberger).

L'acide chlorhydrique transforme l'anhydride acétique en chlorure d'acétyle et acide acétique (Gal).

Si l'on traite de l'anhydride acétique par le trichlorure de phosphore, on obtient du chlorure d'acétyle et de l'acide phosphoreux (Béchamp). Le phosphore et l'iode le transforment en iodure d'acétyle (Cahours, Guthrie).

Les acides hypochloreux, sulfurique, arsénieux, borique, stannique et tartrique, anhydres, forment des combinaisons avec l'anhydride acétique (voy. plus bas) (Schützenberger, Laurence).

L'acide sulfurique fumant produit une élévation de température en agissant sur cet acide, il se dégage du gaz carbonique et l'on obtient une combinaison copulée dont le sel de plomb est gommeux (Gerhardt).

L'acide acétique anhydre chauffé, vers 220 degrés, avec les acides succinique,

camphorique, phtalique, les transforme en leurs anhydrides. Il change l'acide bibromosuccinique en anhydride monobromomaléique (Anschütz).

Le chlorure de silicium donne avec l'acide acétique anhydre de l'anhydride silico-acétique (Friedel et Landenburg):

$$Si^2Cl^4 + 2\,C^8H^6O^6 = Si^2O^4(C^4H^3O^2)^4 + 4\,C^4H^3O^2Cl.$$

L'oxychlorure sulfurique engendre un acide particulier cristallisé : $C^4H^6S^2O^{14}$ (Baumstarck);

Les tri- et pentasulfure de phosphore PS^3 et PS^5, de l'anhydride thiacétique (Kékulé).

Lorsqu'on traite l'anhydride acétique par du potassium, il se dégage un gaz non combustible, et le liquide finit par se prendre en une masse cristallisée de biacétate de potasse anhydre ; en même temps il surnage une huile indéterminée, offrant l'odeur de l'éther acétique (Gerhardt). L'amalgame de sodium change l'anhydride en alcool éthylique (Linneman).

Le zinc en grenaille à 100 degrés dégage de l'hydrogène, en même temps qu'il se forme un sel de zinc encore indéterminé (Gerhardt).

L'anhydride acétique passant en vapeur sur de la poudre de zinc, portée vers 300 degrés, donne de l'acétone et des produits gazeux (Hans Jahn); à une température peu élevée, il s'unit directement aux bases anhydres, telles que la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb, l'oxyde de mercure, pour former des acétates (J. Béchamp).

Traité, à basse température, par le bioxyde de baryum, il se transforme en peroxyde d'acétyle $C^8H^6O^8$ (Brodie). Si l'on emploie un excès de bioxyde et si l'on chauffe, il se produit de l'acétate de baryte avec un grand dégagement de gaz, formé exactement de deux volumes d'acide carbonique et d'un volume d'hydrure d'éthylène. Cette réaction peut être utilisée, avec avantage, pour la préparation rapide de cet hydrocarbure (Schützenberger).

Le chlorure de zinc à 100 degrés, en vase clos, transforme l'anhydride acétique en eau, acide hydraté et en une matière humique répondant à la formule $C^8H^2O^2$ ou à un multiple (Bauer).

L'action du chlorure d'aluminium donne lieu à la formation de chlorure d'acétyle et d'acétate d'alumine (Andrianowsky).

L'amidure de potassium produit de l'acétamide (Baumert et Landolt) comme l'ammoniaque ; l'aniline, de l'acétanilide ; l'éther cyanique, de l'éthyl-diacétamide (Wurtz); l'acétonitrile, de la triacétamide (Wichelhaus); le sulfocyanate d'ammonium, l'éther acétylé acide, de l'acide persulfocyanique (Nencki et Luppert). L'urée se transforme en acétylurée (Geuther, Scheitz et Marsh).

L'acide acétique anhydre s'unit aux divers aldéhydes : aldéhyde ordinaire, valéral, aldéhyde benzoïque, acroléine, etc., avec formation d'aldéhydes diacétiques (Geuther, Hubner et Geuther, Perkin).

Il réagit promptement sur la cellulose, l'amidon, l'inuline, le glucose et les glucosides, le sucre, le lactose, la mannite, la dulcite, etc., et d'une manière générale, sur les alcools proprement dits ou sur les corps contenant des groupements alcooliques, en donnant des dérivés acétiques. C'est un agent très

précieux pour reconnaître la fonction alcoolique et déterminer l'atomicité des alcools; à ce titre il est fréquemment employé dans les laboratoires, de préférence à l'acide acétique cristallisable, recommandé tout d'abord par M. Berthelot (Schützenberger, Schützenberger et Naudin, Ferouillat et Savigny, Grange, Simpson, etc.).

L'anhydride acétique s'unit directement à l'oxyde d'éthylène pour former un diacétate diéthylénique (Wurtz).

Traité par le zinc éthyle, il donne naissance à de la méthyléthylacétone (Saytzeff).

En réagissant sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, il engendre du méthylbenzoyle et de l'acide acétique (Friedel et Crafts); dans les mêmes conditions, avec le toluène, de la toluylméthylacétone (Michaelis et Gleichmann).

Son action sur les phénols mono- et polyatomiques donne des matières colorantes acétylées: phénacétine, orcacétéine, etc. (Rasinski).

En chauffant, au réfrigérant ascendant, de l'acide acétique anhydre avec de l'acide picrique, il se produit un composé :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^2(AzO^4)^3 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

picrate d'acétyle. C'est une poudre cristalline, jaune pâle, fusible vers 75 degrés, décomposable au delà de 120 degrés ; elle ne détone pas par le choc (Tomassi et David).

Suivant M. Loir, l'anhydride acétique s'unit au bisulfite de soude en donnant une combinaison cristallisée, stable à zéro, et qui se résout en ses constituants à une température plus élevée. Il se combine également à l'ammoniaque, en solution alcoolique refroidie à — 20 degrés, pour former des cristaux transparents qui persistent tant que la température ne s'élève pas. Enfin il est avide d'oxygène; il décolore à froid les solutions de permanganate de potasse, réduit l'azotate d'argent en précipitant des flocons noirs et donne lieu, si on le chauffe avec une solution d'azotate d'argent ammoniacal, à un dépôt miroitant d'argent métallique.

M. Loir fait observer que si, à ces caractères, on ajoute l'hydrogénation de l'anhydride qui, suivant Linnemann et Personne, donne de l'alcool, on a toutes les réactions des aldéhydes ; comme conséquence, il propose, pour l'anhydride acétique, la formule :

$$\begin{matrix} CH^2 - O(C^2H^3O), \\ \dot{C}OH \end{matrix}$$

qui explique cet ordre de réactions et fait ressortir le caractère aldéhydique.

M. Loir a étendu ces considérations à d'autres anhydrides, simples ou mixtes, des acides monobasiques.

§ 3.

ANHYDRIDES MIXTES DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Ils sont à radicaux organiques ou minéraux; les premiers ont été découverts par Gerhardt, les seconds par Schützenberger.

On obtient les anhydrides mixtes, à radicaux organiques, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le sel alcalin d'un acide organique monobasique. Ex.:

$$\underbrace{C^{14}H^5KO^4}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = KCl + C^{18}H^8O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \underbrace{C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Anhydride acéto-benzoïque.}}$$

Ces anhydrides mixtes seront décrits en faisant l'étude du deuxième acide entrant dans leur constitution. Nous ne traiterons ici que de ceux qui contiennent un radical minéral.

Anhydride hypochloroacétique (acétate de chlore).

Équiv... $C^4H^3ClO^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 = C^4H^2O^2(ClO^2H)$.

Atom.... $CH^3 - COOCl$.

On le prépare, d'après M. Schützenberger, en faisant passer un courant d'acide hypochloreux sec dans de l'acide acétique anhydre, entouré d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur foncée. Le gaz est bien absorbé et se combine immédiatement. On chauffe ensuite à 30 degrés pour en chasser l'excès:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2 = 2 \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'acétate de chlore est un liquide jaune clair très pâle, d'une odeur forte et irritante qui rappelle celle des deux corps combinés; il est très peu stable et ne se conserve assez bien que dans la glace et dans un lieu obscur; à la lumière diffuse, il se détruit peu à peu en dégageant de l'oxygène, du chlore, et laissant pour résidu de l'acide acétique. Chauffé vers 100 degrés, il détone avec violence; cependant on peut le distiller dans le vide à une température modérée; l'eau le dissout et le décompose en acides hypochloreux et acétique.

Les métaux, sauf ceux de la dernière section, déplacent le chlore de ce composé et s'y substituent, ce qui justifie sa formule et l'expression d'acétate de chlore par laquelle il est souvent désigné.

Le brome, l'iode et quelques autres corps en déplacent aussi le chlore.

Le soufre le décompose avec dégagement de chlore et d'acide sulfureux et régénération d'anhydride acétique.

L'acétate de chlore s'unit directement à l'éthylène pour former le glycol acétochlorhydrique (Schützenberger et Lippmann).

Acétate de brome.

Il paraît se former dans l'action du brome à froid sur l'acétate de chlore, il n'a pu être isolé, car le produit de la réaction détone spontanément au bout de quelques heures.

Acétate d'iode (iodol triacétique).

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)^3 \\ I\end{matrix}\right\} O^6.$$

L'iode fonctionne dans ce composé comme élément trivalent.

Le protochlorure d'iode, en agissant sur l'acétate de soude, engendre de l'acétate d'iode que l'on ne peut séparer des autres produits de la réaction, il est possible toutefois de le caractériser.

Si l'on ajoute peu à peu de l'iode à de l'acétate de chlore bien refroidi, il disparaît et déplace le chlore, il se forme encore ici de l'acétate d'iode solide, blanc, cristallin, mais l'opération est dangereuse, l'acétate de chlore faisant souvent explosion dès l'addition des premières portions d'iode.

Pour rendre cette opération plus maniable, on fait passer un courant d'acide hypochloreux dans de l'acide acétique anhydre refroidi, tenant en suspension de l'iode (10 à 15 grammes d'iode pour 30 grammes d'acide acétique). Quand tout l'iode a disparu, on voit se former, dans la liqueur orangée, un abondant dépôt de cristaux en aiguilles allongées, c'est un produit de transition : l'iodol diacétochlorhydrique $I(C^4H^3O^4)^2Cl$, dans lequel l'iode fonctionne encore comme élément trivalent :

$$C^8H^6O^6 + I + 2\,ClO = I(C^4H^3O^4)^2Cl + Cl.$$

Si l'on continue de faire passer du gaz hypochloreux, celui-ci, en présence de l'excès d'acide acétique, convertit, avec un abondant dégagement de chlore, l'iodol diacétochlorhydrique en acétate d'iode, ou iodol triacétique, qui se dépose au sein de la liqueur décolorée sous forme de cristaux grenus et blancs :

$$\underbrace{2[I(C^4H^3O^4)^2Cl]}_{\text{Iodol diacéto-chlorhydrique.}} + 2\,ClO + C^8H^6O^6 = Cl^4 + \underbrace{2[I(C^4H^3O^4)^3]}_{\text{Iodol triacétique.}}.$$

On peut les purifier par des lavages à l'anhydride acétique froid et finalement en les dissolvant dans ce même liquide chaud à 60 degrés, ils se déposent, par

refroidissement dans l'obscurité, sous forme de prismes rhomboïdaux brillants, incolores et transparents. On les égoutte sur une brique de plâtre et les sèche dans un courant d'air sec à 50 degrés.

Si l'on avait en vue la préparation exclusive du terme de transition, l'iodol diacétochlorhydrique, il serait avantageux d'employer, pour deux parties d'anhydride acétique une partie d'iode, parce qu'avec ces proportions le liquide se prend en une masse cristalline d'aiguilles jaunes que l'on purifie comme le corps précédent.

L'iodol diacétochlorhydrique chauffé à 100 degrés avec de l'anhydride acétique donne du chlorure d'acétyle, de l'acide iodacétique, du gaz carbonique et de l'acétate de méthyle.

L'iodol triacétique se colore rapidement en brun à la lumière avec mise en liberté d'iode; il tombe rapidement en déliquescence à l'air; à 100 degrés, il se décompose lentement, en dégageant de l'acide carbonique, de l'iodure et de l'acétate de méthyle; entre 100 et 140 degrés, il fait explosion.

L'eau le détruit immédiatement en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'hydrate acétique; l'alcool à froid, en vertu d'une équation parallèle, engendre, outre ces produits, de l'acétate d'éthyle.

Les métaux, tels que le cuivre, se transforment au contact de l'iodol triacétique en un mélange d'iodure et d'acétate (Schützenberger).

Acétate de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cy \end{matrix}\right\} O^2 \ ?$$

Il a été entrevu par M. Schützenberger dans l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent, il est toujours mêlé de cyanure de méthyle, produit secondaire de la réaction et à point d'ébullition très voisin, dont il est impossible de le séparer; cependant on a pu le caractériser par ses transformations.

COMBINAISONS DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE AVEC LES ACIDES MINÉRAUX ANHYDRES.

Elles peuvent être envisagées comme des combinaisons moléculaires de ces acides ou comme des anhydrides mixtes.

Acides acétique et arsénieux anhydres.

L'acide acétique anhydre n'a pas d'action à froid sur l'acide arsénieux, mais à l'ébullition il en dissout un poids correspondant à $2\,AsO^3$ pour $C^8H^6O^6$; par l'évaporation, on obtient une masse vitreuse, hygrométrique, décomposable par l'eau en acides arsénieux et hydrate acétique.

Vers 220 degrés, la combinaison se décompose avec dégagement d'acide carbonique et de traces d'hydrogène arsénié, il passe en même temps de l'acide acétique hydraté, il reste un résidu d'arsenic métalloïdique (Schützenberger).

Acides acétique et borique anhydres.

Ils s'unissent comme les précédents en formant une masse vitreuse. La combinaison n'a pas été analysée; elle est détruite par l'eau et se résout par la chaleur en ses acides constituants (Schützenberger).

Acides acétique et sulfurique anhydres.

L'acide acétique anhydre refroidi absorbe les vapeurs d'acide sulfurique sans se colorer sensiblement. La masse gommeuse obtenue paraît contenir les deux acides dans le rapport de $4\,SO^3$ à $C^8H^6O^6$ (Schützenberger).

Acides acétique et métastannique anhydres.

La combinaison s'obtient en chauffant en vase clos, à 150 degrés, pendant deux à trois heures, un mélange formé de deux parties du premier et d'une partie du second séché à 100 degrés.

Le produit résultant cristallise en longues aiguilles que l'on égoutte et sèche dans le vide sur de la chaux. Il répond à la formule :

$$SnO^2,C^8H^6O^6.$$

Il perd la moitié de son acide par des lavages à l'éther et se transforme en un composé :

$$2\,SnO^2,C^8H^6O^6.$$

Celui-ci exposé à l'air devient amorphe et vitreux; sa formule est alors :

$$2\,SnO^2,C^4H^4O^4.$$

L'acide stannique séché à 100 degrés se comporte comme l'acide métastannique (Laurence).

Acides acétique et tartrique anhydres.

Combinaison obtenue, par M. Schützenberger, en chauffant à 100 degrés un mélange des deux acides, ou en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le tartrate de plomb : c'est un sirop épais, jaunâtre, décomposable vers 130 degrés; sa formule probable est :

$$C^8H^4O^{10},C^8H^6O^6.$$

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

Anhydride acétique dibromé ($C^8H^4Br^2O^6$).

On le prépare, suivant M. Gal, en versant peu à peu du bromure d'acétyle monobromé ($C^4H^2BrO^2,Br$) sur de l'acétate de soude fondu et pulvérisé, le mélange s'échauffe, on distille. Le liquide obtenu est rectifié.

Cette réaction devrait donner, en réalité, de l'anhydride acétique monobromé en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^2BrO^2 \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^2BrO^2 \end{matrix}\right\} O^2 + NaBr.$$

Mais ce corps réagissant sur lui-même, sous l'influence de la chaleur, engendre finalement de l'anhydride acétique bibromé :

$$2\left.\begin{matrix} C^4H^2BrO^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^2BrO^2 \\ C^4H^2BrO^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'acide acétique anhydre bibromé est un liquide non congelable à zéro, bouillant à 245 degrés; versé dans l'eau, il se rend au fond et ne disparaît que peu à peu en se transformant en acide monobromacétique. Il se dissout dans l'alcool avec dégagement de chaleur et donne alors naissance à de l'éther monobromacétique.

Anhydride acétique hexachloré ou anhydride trichloracétique.

$$C^8Cl^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^4Cl^3O^2 \\ C^4Cl^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Il se forme en chauffant, pendant longtemps, l'acide trichloracétique avec du trichlorure de phosphore. C'est un liquide, d'une odeur faible non désagréable, bouillant à 222-224 degrés; aisément décomposable par l'eau (Buckney et Thomson) (Voy. *Acide trichloracétique*).

PEROXYDE D'ACÉTYLE.

$C^8H^6O^8$.

Ce corps, découvert par Brodie, correspond à l'eau oxygénée.

Pour le préparer, on mêle des quantités équivalentes d'acide acétique anhydre et de peroxyde de baryum, précipité et pur, délayé dans l'éther anhydre :

$$2\,[C^8H^6O^6] + 2\,BaO^2 = C^8H^6O^8 + 2\,(C^4H^3BaO^4).$$

Ce mélange, qui donne lieu à un dégagement de chaleur, doit se faire graduellement. La solution éthérée séparée par le filtre de l'acétate de baryte est distillée au bain-marie et le résidu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau; il reste un liquide visqueux qui constitue le peroxyde d'acétyle. Les rendements sont relativement faibles.

Ce corps est doué d'une saveur très âcre; il est instable et ne peut être conservé dans l'obscurité que peu de temps (vingt heures environ); à la lumière, la décomposition s'effectue rapidement. Une seule goutte, chauffée sur un verre de montre, le brise avec une violente explosion.

Le peroxyde d'acétyle délayé dans l'eau décolore le sulfate d'indigo, suroxyde l'oxyde manganeux et transforme le prussiate jaune en prussiate rouge. Il ne réduit ni l'acide chromique ni l'acide permanganique en solution acide.

Traité par l'eau de baryte, il donne de l'acétate de baryte et de l'hydrate de bioxyde de baryum, ce qui permet d'établir sa composition.

BIBLIOGRAPHIE

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. ANHYDRIDES MIXTES. PEROXYDE D'ACÉTYLE.

ANDRIANOWSCKY. — Anhydride acétique, action sur le chlorure d'aluminium. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 199 et 495 (corresp. russe), et *Deuts. chem. Gesells.*, 688, 833 (1879).

ANSCHÜTZ. — Action de l'anhydride acétique sur quelques acides organiques. *Deuts. chem. Gesells.*, X (1881), et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 541.

BAEYER. — Acide benzoïlacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XV, 2705, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 477.

BAUMER et LANDOLT. — Action de l'amidure de potassium sur l'anhydride acétique. *Ann. Chem., u. Pharm.*, CXI, 9.

BAUMSTARK. — Action de l'acide chlorosulfurique sur l'anhydride acétique. *Zeitsch. für Chem.*, nouv. sér., II, 314 et *Bull. Soc. chim.*, VII, 152 et 348.

BAUER. — Action du chlorure de zinc sur l'anhydride acétique. *Wien. Acad. Berichte*, XLIII, 709 et *Rép. chim. pure*, IV, 231.

BÉCHAMP (J.). — Action de l'anhydride acétique sur les bases anhydres. *Ann. chim. et phys.* [5], XII, 504, et *Compt. rend.*, LXXXV, 799.

BÉCHAMP (A.). — Action du protochlorure de phosphore sur les acides monohydratés et anhydres. *Compt. rend.*, XL, 944.

BERTHELOT et LOUGUININE. — Formation des acides anhydres, action de l'eau sur eux et sur les chlorures, bromures, iodures, etc., d'acétyle. Déterminations thermiques *Compt. rend.*, LXIX, 626 et mieux *Ann. chim. et phys.* [5], VI, 294.

BERTHELOT. — Acide acétique anhydre. Déterminations thermiques. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 294 (1875).

BLEEKRODE. — Conductibilité électrique de l'anhydride acétique. *Phil. Mag.* [5], 375, 439 et *Jahresb.*, 148 (1878).

BROUGHTON. — Anhydride acétique, nouveau mode de production. *Chem. Soc.* [2], III, 21 et *Jahresb.*, 300 (1865), et *Bull. Soc. chim.*, IV, 212.

BRODIE. — Peroxyde d'acétyle. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CVIII, 81; *Rép. chim. pure* (1859), 225, et *Ann. chim. et phys.* [3], LV, 226.

BUCKNEY et THOMSEN. — Anhydride trichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 698 (1877).

CAHOURS. — Densités de vapeur de l'anhydride acétique et des composés substitués de l'acide acétique. *Compt. rend.*, LVI, 900 et *Bull. Soc. chim.*, 438 (1863).

CLASSEN. — Action de l'anhydride acétique sur les bromorésorcines. *Deuts. chem. Gesells.*, 1438 et *Jahresb.*, 559 (1878).

FEROUILLAT et SAVIGNY. — Action de l'anhydride acétique sur l'inuline. *Bull. Soc. chim.*, XII, 209.

Flawitzky. — Action de l'anhydride acétique sur le monohydrate de térébenthène. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 2354 et *Bull. Soc. chim.* (corresp. russe), XXXIV, 343.

Franchimont. — Action de l'anhydride acétique sur les principaux hydrocarbures en présence du chlorure de zinc. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 2059 et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 354.

— Action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine, etc. *Rev. des trav. chim. des Pays-Bas*, I, 43-45 et *Bull. Soc. chim.*, XLI, 186.

Friedel et Ladenburg. — Anhydride mixte silico-acétique. *Compt. rend.*, LXIV, 84, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 213.

Friedel et Crafts. — Action de l'anhydride acétique sur l'éther silicique. *Ann. chim. et phys.* [4], IX, 47.

Friedel et Crafts. — Action de l'anhydride acétique sur la benzoïne en présence du chlorure d'aluminium. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 2.

Gal (H.) et Etard. — Formation des acides anhydres de la série grasse, etc., dans l'action de l'acide phosphorique sur leurs hydrates. *Compt. rend.*, LXXXII, 457 et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 342.

Gal (H.). — Nouveau mode de formation des anhydrides des acides monobasiques. *Compt. rend.*, LVI, 360 et *Bull. Soc. chim.*, 172 (1863).

— Recherches sur les acides anhydres. Action du chlore, du brome, de l'iode, de HCl, etc. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVI, 187, et *Compt. rend.*, LIV, 570 et 1227.

— Dérivés bromés de l'acide acétique anhydre. *Compt. rend.*, LXXI, 272.

Gerhardt. — Recherches sur les acides organiques anhydres. *Compt. rend.*, XXXIV, 755.

— Recherches sur les acides anhydre, anhydride acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVII, 285 et 311.

Geuther. — Combinaison des aldéhydes acétique et benzoïque avec l'acide acétique anhydre. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CVI, 249 et *Rép. chim. pure*, 33 (1858-59).

Geuther, Scheitz et Marsh. — Action de l'oxamide et de l'urée sur l'anhydride acétique. *Zeitschr. f. Chem.*, 304 (1868), et *Bull. Soc. chim.*, X, 459.

Guthrie et Kolbe. — Combinaison d'acide acétique anhydre et du valéral. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIX, 296 et *Rép. chim. pure*, 384 (1858-59), et *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 234.

Grange. — Dérivés acétiques de la mannite. *Bull. Soc. chim.*, XII, 104.

Greene (H.). — Anhydride acéto-benzoïque. *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 424.

Guthrie. — Transformation de l'anhydride acétique en iodure d'acétyle. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIII, 335 et *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, p. 250.

Hans-Jahn. — Action de la poudre de zinc sur l'anhydride acétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIII, 2107 et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 328.

Heintz. — Formation d'anhydride acétique dans l'action du chlorure de soufre sur l'acétate de soude. *Ann. Chem. u. Pharm.*, C, 370 et *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 487.

Hübner et Geuther. — Combinaison de l'anhydride acétique avec l'acroléine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 35 et *Jahresb.*, 306 (1860).

Kanonikoff et Saytzeff. — Préparation de l'anhydride acétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1602 (1876), et *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 450 (corresp. russe).

Kékulé. — Action de l'anhydride acétique sur les sulfures de phosphore (acide thiacétique anhydre). *Ann. Chem. u. Pharm.*, XIV, 309; XC, 312, et *Ann. chim. et phys.*, XLII, 242.

Kopp. — Anhydride acétique, point d'ébullition, densité. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCIV, 257 et *Ann. chim. et phys.*, [3], XLVII, 413.

Koch. — Action de l'anhydride acétique sur la toluène diamine. *Bull. Soc. chim.*, XII, 478 et *Compt. rend.*, LXVIII, 1568.

Laurence. — Combinaison d'anhydride acétique et d'acide stannique. *Compt. rend.*, LXXIV, 1524.

Linnemann. — Réduction de l'anhydride acétique en alcool éthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 249, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 272.

Loir. — Anhydride acétique et acéto-benzoïque. *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 167 et suiv., et *Ann. chim. et phys.* [5], XVIII, 130, 132.

Mendeléeff. — Anhydride acétique. Cohésion moléculaire. Densité, etc. *Compt. rend.*, L, 52.

Mertens. — Action de l'anhydride acétique sur la cyanamide sodique. *Journ. prak. Chem.*, nouv. série., XVII, 1 et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 543.

Michaelis et Gleichmann. — Action de l'anhydride acétique sur la toluène en présence du chlorure d'aluminium. *Deuts. chem. Gesells.*, 185 (1882), et *Jahresb.*, 766 (1882).

Naumann. — Dérivés bromés de l'acide acétique anhydre. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXIX, 260.

Nencki et Leppert. — Action de l'anhydride acétique sur le sulfocyanate d'ammonium. *Deuts. chem. Gesells.* (1873), 909 et *Bull. Soc. chim.*, XX, 509.

Perkin (H.). — Action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique. *Jour. chem. Soc.* [2], V, 586 et *Jahresb.*, 431 (1867).
Pinner et Klein. — Action de l'anhydride acétique sur quelques composés imidés. *Deuts. chem. Gesells.*, 4 (1878).
Rasinsky. — Action de l'anhydride acétique sur les phénols en présence du chlorure de zinc. *Jahresb.*, 667 (1882).
Rosenfeld. — Dissolution du soufre et de l'iodure mercurique dans l'anhydride acétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1475 (1880).
Saytzeff. — Action du zinc éthyle sur l'acide acétique anhydre. *Zeitsch. f. Chem.*, nouv. sér., VI, 104 et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 53.
Schlagdenhauffen. — Formation d'anhydride acétique dans l'action du chlorure de soufre sur les acétates. *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 299.
Schrauf. — Anhydride acétique, équivalent de réfraction. *Pogg. Annalen*, CXXXIII, 479 et *Jahresb.*, 116 (1868).
Schutzenberger. — Action de l'anhydride acétique sur les hydrates de carbone et quelques autres matières. *Compt. rend.*, LXI, 485.
— Action du bioxyde de baryum sur l'anhydride acétique. *Compt. rend.*, LXI, 487.
— Acide acétique anhydre. Acétate de chlore, d'iode, de cyanogène, de soufre, etc. *Compt. rend.*, LII, 135 et *These de la Fac. des sciences de Paris*, n° 249 (1863).
— Acétate d'iode. *Compt. rend.*, LIV, 1026 et *Thèse de la Fac. des sciences de Paris*, n° 249 (1863).
— Acétate de chlore, acétate d'iode (iodoltriacétique). Action de l'iode sur l'anhydride acétique. *Compt. rend.*, LXVI, 1340.
— Action du gaz hypochloreux sur un mélange d'iode et d'anhydride acétique. *Compt. rend.*, LXVII, 47.
— Combinaison de l'anhydride acétique avec les acides hypochloreux sulfurique, arsénieux, borique, acétique, tartrique anhydres. *Compt. rend.*, LIII, 538 et *Thèse de la Fac. des sciences de Paris*, n° 249 (1863).
— Dérivés acétiques des principes hydrocarbonés et de quelques autres principes immédiats des végétaux. *Ann. chim. et phys.* [4], XXI, 235.
Schutzenberger et Naudin. — Action de l'anhydride acétique sur les principes hydrocarbonés. *Bull. Soc. chim.*, XII, 107, 204.
Schutzenberger et Lippmann. — Action de l'acétate de chlore sur l'éthylène. *Bull. Soc. chim.* [2], IV, 438.
Simpson (Maxwell). — Action de l'anhydride acétique sur le glycol. *Ann. chim. et phys.* [3], LVII, 488.
Tomassi et David. — Combinaison d'acide picrique et d'anhydride acétique. *Bull. Soc. chim.*, XX, 117.
Truchot. — Action de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. *Compt. rend.*, LXI, 1172.
Urech. — Action du brome sur l'anhydride acétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XIII, 1687 et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 73.
Wichelhaus. — Action de l'anhydride acétique sur l'acétonitrile. *Deuts. chem. Gesells.*, 847 (1870) et *Jahresb.*, 787 (1870).
Wurtz (A.). — Action de l'anhydride acétique sur l'éther cyanique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 54.
— Action de l'anhydride acétique sur l'oxyde d'éthylène. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 335.

§ 4.

ACÉTATES MÉTALLIQUES.

L'acide acétique est monobasique, les acétates neutres ont pour formule :

$$C^4H^3MO^4 \quad \text{ou} \quad C^4H^3O^3MO.$$
$$\text{En atom....} \quad C^2H^3MO^2 \quad \text{et} \quad (C^2H^3O^2)^2M''.$$

On connaît toutefois quelques acétates acides.

L'union de l'acide acétique avec les bases, en dissolution étendue, dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur que l'acide azotique, aussi la production des acétates neutres est-elle facile, ces sels jouissant d'une assez grande stabilité.

La formation des acétates solides dégage en général moins de chaleur que celle des formiates solides, la différence est de 4^{Cal} environ si l'on considère les sels de potasse ou de plomb, il en résulte que les acétates solides sont moins stables sous l'action de la chaleur que les formiates, et que l'acide acétique est souvent déplacé par l'acide formique (Berthelot).

On prépare aisément les acétates en dissolvant dans l'acide acétique les bases, ou mieux leurs carbonates pour éviter la formation des sels basiques ; on peut encore avoir recours à la dissolution des sulfures ou les obtenir, par double échange, en traitant les acétates de baryte ou de plomb par un sulfate métallique soluble. Le fer, le zinc, sont attaqués par l'acide acétique avec dégagement d'hydrogène et production d'acétates, enfin certains métaux tels que le plomb, le cuivre, etc., peuvent être convertis en acétates sous l'influence oxydante de l'air en présence de l'acide acétique.

Bon nombre d'acétates neutres peuvent s'unir avec une ou plusieurs molécules de bases pour former des sels basiques, tels que les acétates basiques de cuivre, de plomb, etc.

En se combinant à une ou plusieurs molécules d'acide acétique, les acétates neutres engendrent des sels acides, que la plupart des chimistes envisagent comme des combinaisons où l'acide acétique, excédant celui qui est nécessaire pour la formation du sel neutre, remplit le rôle de l'eau cristallisation ; l'excès de base aurait aussi la même fonction dans les composés basiques.

Enfin les acétates peuvent s'unir entre eux, ou avec d'autres sels, pour former des combinaisons doubles bien définies et fort nombreuses.

Ils sont aisément solubles dans l'eau, à l'exception de ceux d'argent et de protoxyde de mercure peu solubles dans l'eau froide et de quelques acétates basiques insolubles.

La plupart des acétates se dissolvent dans l'alcool ; ils sont généralement

bien cristallisés, leurs formes ont surtout été déterminées par Brooke, Bernhardi, Rammelsberg, Schabus, Wertheim, etc.

La détermination de leur densité a été effectuée principalement par Bödecker, Clarke et Schröder; nous donnons ici un tableau résumé de ces constantes et des volumes moléculaires.

DENSITÉS ET VOLUMES MOLÉCULAIRES DES ACÉTATES.

NOM DU SEL.	FORMULE.	POIDS MOLÉCULAIRE.	ÉTAT DU CORPS.	DENSITÉ.	VOLUME MOLÉCULAIRE.	LIQUIDE EMPLOYÉ.	OBSERVATEURS.
Acide acétique................	$C^4H^4O^4$.	60		1,231 à 0°	48,8	-	Petterson.
Acétate de soude.............	$C^4H^3NaO^4 + 3H^2O^2$.	136	cristaux.	1,453	93,6	pétrole.	Schröder.
				1,420	95,8		Buignet.
				1,40	97,2		Bœdeker.
				1,43	95,0	huile d'amandes.	Schröder.
— — anhydre.......	$C^4H^3NaO^4$.	82	poudre.	1,529	53,9	pétrole.	id.
			fondu.	1,528	53,7	id.	id.
				1,524	53,8	huile d'amandes.	id.
— d'argent..............	$C^4H^3AgO^4$.	167		3,241	51,6	pétrole.	id.
				3,128	53,4		Liebig et Redtenbacher.
— de baryte.............	$C^4H^3BaO^4 + 2\,1/2\,H^2O^2$.	154,5	cristaux.	2,014	76,7	benzine.	Schröder.
			poudre.	2,026	76,3	id.	id.
			cristaux.	2,021	76,5	huile d'amandes.	id.
— — anhydre......	$C^4H^3BaO^4$.	127,5	poudre.	2,472 moy.	51,6	pétrole.	id.
				2,468	51,7	huile d'amandes.	id.
— de strontiane..........	$C^4H^3,SrO^4 + 1/4\,H^2O^2$?		poudre.	1,981		pétrole.	id.
			aiguilles.	2,018		id.	id.
— — anhydre....	$C^4H^3SrO^4$.	102,8		2,099	49,0	id.	id.
— de plomb.............	$C^4H^3PbO^4\ 1\,1/2\,H^2O^2$.	189,5	poudre.	2,540	74,6	pétrole.	id.
			cristaux.	2,560	74,0	id.	id.
				2,496	76,0		Buignet.
				2,539	74,7	huile d'amandes.	Schröder.

— — anhydre.......	$C^4H^3PbO^4$.	162,5	poudre.	3,251	50,0	pétrole.	id.
				3,251	50,0	huile d'amandes.	id.
— mercurique............	$C^4H^3HgO^4$.	159		3,270	48,6		Hagemann chez Clarke.
				3,270	48,6	id.	Schröder.
— neutre de cuivre........	$C^4H^3CuO^4 + HO$.	99,75		1,883	53,0	pétrole.	id.
				1,882	53,1	huile d'amandes.	id.
				1,914	52,1		Gehlen.
— — anhydre.	$C^4H^3CuO^4$.	90,75		1,930	47,0	pétrole.	Schröder.
— de nickel..............	$C^4H^3NiO^4 + 2H^2O^2$.	124,5	pulvérisé.	1,744	71,4		id.
				1,747	71,5	huile d'amandes.	id.
				1,740	71,6		Stallo chez Clarke.
— — anhydre.......	$C^4H^3NiO^4$.	83,5	poudre.	1,798	49,2		Schröder.
— de cobalt...............	$C^4H^3CoO^4 + 2H^2O^2$.	124,5		1,704	73,1		Stallo chez Clarke.
— de magnésie...........	$C^4H^3MgO^4 + 2H^2O^2$.	107	poudre.	1,454	73,6		Schröder.
— — anhydre....	$C^4H^3MgO^4$.	71	id.	1,421	50,0		id.
				1,420	50,0	id.	id.
— de zinc.................	$C^4H^3ZnO^4 + H^2O^2$.	109,5		1,735	63,1	pétrole.	id.
				1,718	63,8	id.	Bödeker.
— — anhydre........	$C^4H^3ZnO^4$.	77,5		1,840	49,8	huile d'amandes.	Schröder.
— de manganèse..........	$C^4H^3MnO^4 + 2H^2O^2$.	122,5	id.	1,589	77,6		id.
— — anhydre...	$C^4H^3MnO^4$.	86,5		1.745	49,6		id.
				1,745	49.6	id.	id.
— de cadmium...........	$C^4H^3CdO^4 + H^2O^2$.	133	id.	2.010	66,3	pétrole.	id.
				2,009	66,3	huile d'amandes.	id.
— — anhydre....	$C^4H^3CdO^4$.		id	2,341	49,1	pétrole.	id.
				2,341	49,1	huile d'amandes.	id.

Il ressort de l'examen de ce tableau que la plupart des métaux se substituent à l'hydrogène de l'acide acétique sans changer sensiblement le volume moléculaire. Nous avons observé des résultats analogues pour les formiates.

Les chaleurs de formation des acétates métalliques ont été déterminées par MM. Favre et Silbermann, Thomsen et Berthelot; nous les donnons d'après les travaux plus récents de ces deux derniers auteurs.

CHALEUR DE FORMATION DES ACÉTATES.

Formation des sels solides depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides, d'après M. Berthelot.

Acide + base = sel + eau solide.

		Cal.
Acétate de potassium	dégage	+ 21,9
— sodium	—	+ 18,3
— baryum	—	+ 15,2
— strontium	—	+ 14,7
— calcium	—	+ 10,6
— manganèse	—	+ 4,5
— zinc	—	+ 3,3
— cuivre	—	+ 4,3
— plomb	—	+ 5,1
— argent	—	+ 7,6

Chaleur de formation de l'acétate d'ammoniaque.

Depuis l'acide hydraté solide et la base gazeuse	$C^4H^4O^4 + AzH^3$ dégage	+ 18,5.
Depuis l'acide et la base gazeuse	— —	+ 26,0.
Depuis l'acide anhydre, l'eau et la base, tous trois gazeux	$C^4H^3O^3 + HO + AzH^3$	+ 41,5.

Chaleur de formation des acétates alcalins depuis leurs éléments pris dans l'état actuel.

		Cal.
Acétate de potasse :	$C^4 + H^3 + K + O^4$ dégage	184,9
— de soude :	$C^4 + H^3 + Na + O^4$ —	179,2
— d'ammoniaque :	$C^4H^7 + Az + O^4$ —	159,6
Biacétate de soude :	$C^4H^4O^4$ solide + $C^4H^3NaO^4$ —	+ 0,1
Triacétate de soude :	$2C^4H^4O^4$ solide + $C^4H^3NaO^4$ —	+ 5,5

Formation des sels solides depuis l'acide anhydre gazeux et la base solide, d'après M. Berthelot.

		Cal.
Acétates	$C^4H^3O^3NaO$ dégage	+ 47,0
	$C^4H^3O^3BaO$ —	+ 35,5

Chaleur de formation des acétates dans l'état dissous au moyen des acides dissous (1 équivalent dissous dans 2 litres de liqueur, vers 15 degrés, d'après MM. Berthelot et Thomsen.

Acétate de soude	13,3
— de potasse	13,3
— d'ammoniaque	12,0
— de chaux	13,4
— de baryte	13,4
— de strontiane	13,3
— de manganèse	13,3
— de protoxyde de fer	9,9
— de zinc	8,9
— de plomb	6,5
— de cuivre	6,2
— de mercure (au maximum)	3,0
— d'argent	4,7
— de peroxyde de fer $\left(\text{pour } \frac{1}{3} \text{ de } Fe^2O^3\right)$	4,5

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS D'ACIDE ACÉTIQUE ET DES ACÉTATES MÉTALLIQUES (MARIGNAC).

FORMULES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.				CHALEURS MOLÉCULAIRES.			TEMPÉRATURE.
	ÉQUIVALENTS.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
$H^2OC^4H^6O^3$	120	0,9568	0,9769	0,9874	976	1875	3673	20° — 52°
$K^2OC^4H^6O^3$	196,3	0,8572	0,9170	0,9550	940	1831	3625	20° — 51°
$Na^2OC^4H^6O^3$	164	0,9026	0,9414	0,9644	960	1849	3630	20° — 25°
		0,9037	0,9430	0,9687	962	1852	3646	19° — 52°
$CaOC^4H^6O^3$	158	0,8914	0,9362	0,9670	943	1833	3634	20° — 25°
		0,8959	0,9392	0,9663	948	1839	3631	22° — 52°
$SrOC^4H^6O^3$	205,5	0,8505	0,9127	0,9513	940	1830	3620	20° — 52°
$BaOC^4H^6O^3$	255	0,8166	0,8914	0,9396	943	1831	3622	19° — 52°
$PbOC^4H^6O^3$	325	0,7925	0,8797	0,9322	971	1869	3659	21° — 26°
		0,7939	0,8808	0,9327	973	1872	3661	18° — 51°
$MgOC^4H^6O^3$	142,9	0,9055	0,9473	0,9712	944	1840	3635	21° — 52°
$MnOC^4H^6O^3$	173	0,8937	0,9371	0,9666	959	1849	3647	19° — 52°
$NiOC^4H^6O^3$	177	0,8943	0,9366	0,9653	963	1852	3646	25° — 56°
$ZnOC^4H^6O^3$	183,4	0,9138	0,9548	0,9730	990	1892	3681	19° — 51°

M. Marignac (1) a donné, en outre, pour les solutions plus concentrées de l'acide acétique et de quelques sels, les chiffres suivants :

FORMULES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.				CHALEURS MOLÉCULAIRES.			TEMPÉRATURE.
	ÉQUIVALENTS.	5 Aq.	10 Aq.	25 Aq.	5 Aq.	10 Aq	25 Aq.	
$H^2OC^4H^6O^3$	120	0,7320	0,8220	0,9157	153,7	2466	522	21° — 52°
$K^2OC^4H^6O^3$	196,3	»	0,6391	0,7728	»	2405	499,4	20° — 51°
$PbOC^4H^6O^3$	325	»	»	0,6824	»	»	529	18° — 51°

$ZnO,C^4H^6O^3 + 30Aq$. Chal. spéc. = 0,8674. Chal. = mol. 627. Cette dissolution devient sursaturée à froid comme celle de l'acétate de plomb à 25 équivalents d'eau.

(1) Nous avons conservé la notation et le poids moléculaire doublé, du mémoire de M. Marignac. Les chiffres de la première colonne : Équivalents, représentent le poids moléculaire; les trois colonnes suivantes, les chaleurs spécifiques rapportées à l'unité de poids, le sel étant dissous dans 50, 100, 200 Aq. Aq. = 18, et les trois dernières, les chaleurs rapportées au poids moléculaire.

Les acétates en dissolution dans l'eau froide se conservent sans altération sensible ; cependant quelques-uns d'entre eux, tels que ceux de plomb, de peroxyde de fer, etc., éprouvent une décomposition partielle avec mise en liberté d'acide acétique et dépôt d'oxyde ou de sel basique. A l'ébullition la décomposition devient plus générale et plus rapide et, d'après M. Debbits, on trouve pour les quantités dissociées à la température de l'ébullition :

	Quantité dissociée.	Température de la solution.
	—	—
Acétate de soude.......	0,14 p. 100	100-102°
— de baryte......	0,064 —	100-101°,5
— de plomb	5,00 —	100°
— d'argent	0,72 —	100°
— d'ammoniaque ..	7,6 —	100°

L'action de l'eau sur les acétates à température plus élevée, 175 degrés, a été étudiée par M. Riban ; chauffés avec vingt fois leur poids d'eau, ils donnent, comme produit de leur décomposition, de l'acide acétique libre et l'oxyde métallique, ou le métal, si toutefois l'oxyde est réduit par l'acide acétique ; dans ce cas il se dégage du gaz carbonique.

Les acétates de manganèse, de cobalt, de nickel, de protoxyde de fer, de zinc sont déjà décomposés, après quatre à cinq heures de chauffe, avec formation d'acide acétique et d'oxydes métalliques : protoxyde de manganèse blanc, oxyde rose de cobalt, hydrate vert-pomme de nickel.

L'acétate ferreux donne de l'oxyde ferreux noir et en même temps un peu d'hydrogène, résultant de sa transformation en oxyde magnétique aux dépens de l'eau ;

L'acétate d'urane, de l'acide acétique et de l'oxyde d'uranium, $U^2O^3 2HO$, cristallisé.

L'acétate de cuivre, d'abord de l'acide acétique et de l'oxyde noir, bientôt réduit à l'état d'oxydule cristallisé, et finalement du cuivre métallique cristallisé, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique.

Les sels de mercure et d'argent se décomposent en mercure, argent cristallisé, acide acétique et gaz carbonique (Riban).

Les solutions aqueuses des acétates, soit qu'il s'effectue un double échange ou une combinaison copulée, dissolvent certains sels réputés insolubles ou peu solubles.

C'est ainsi que, d'après M. Debbits, les solutions aqueuses des acétates de soude, de manganèse, de nickel, de cuivre dissolvent, après acidification par une seule goutte d'acide acétique, des proportions notables de sulfate de plomb ; ce dernier est insoluble dans les acétates de mercure et d'argent par contre il se dissout en grande quantité dans l'acétate de soude (voy. ce sel).

Selon M. Tomassi, les dissolutions concentrées et chaudes des acétates dissolvent, sous un volume de 10 cent., les proportions suivantes d'iodure plombique :

Acétate de sodium	0,4	parties.
— de lithium	1,8	—
— d'ammonium	16,0	—
— de calcium	2,3	—
— de baryum	2,0	—
— de magnésium	1,0	—
— de fer	1,0	—
— de cobalt	0,5	—
— de chrome	2,0	—
— de zinc	Traces.	
— d'aluminium	Traces.	
— d'uranium	Traces.	

L'acétate de potasse dissout des quantités considérables d'iodure plombique en formant une combinaison cristallisée. Avec les acétates de cuivre ou de mercure il se manifeste une double décomposition.

Enfin, d'après M. Stas, les solutions d'acétate mercurique dissolvent le chlorure d'argent.

Les dissolutions aqueuses de certains acétates métalliques sont décomposées, suivant M. Mohr, par un courant de gaz carbonique; avec les sels de baryte, de plomb, de zinc, il se forme un dépôt abondant de carbonates, en même temps que des bicarbonates qui entrent en dissolution, et de l'acide acétique libre; mais on n'observe point ces phénomènes avec le sel de strontiane et celui de chaux.

Avec l'acétate de soude il se produit une petite quantité de bicarbonate alcalin et de l'acide acétique (Setschenoff, Mohr).

L'acide acétique des acétates neutres est complètement déplacé, suivant M. Berthelot, dans leurs dissolutions par les acides minéraux, tels que les acides sulfurique, azotique ou chlorhydrique; mais, fait inattendu, l'acide tartrique déplace complètement l'acide acétique dans l'acétate de soude, conformément aux données thermiques calculées pour les corps considérés à l'état anhydre; la réalité de ces déplacements est encore vérifiée par la méthode de partage entre deux dissolvants de M. Berthelot.

D'après le même auteur, dans les dissolutions d'acétate de soude, traitées par les acides formique ou oxalique, il y a partage de la base entre les acides et formation de sels acides.

M. Lescœur est arrivé à des résultats analogues en traitant les acétates par l'acide formique et distillant ou mieux abandonnant à l'évaporation spontanée, ce qui donne un mélange des deux sels.

Les acétates à plusieurs équivalents d'acide sont généralement instables dans un milieu indéfini; ils perdent, le plus souvent à la température ordinaire et plus rapidement à chaud, de l'acide acétique en même temps que leur eau de cristallisation; dans un espace limité cette décomposition est limitée comme pour tous les phénomènes de dissociation et, d'après les expériences de M. Villiers, les acétates neutres mis en présence de l'acide acétique se comportent comme les sels pouvant former des hydrates, lorsqu'on les met en présence de la vapeur d'eau. Si l'on place, en effet, des acétates neutres, anhydres, dans une atmosphère saturée de vapeur d'acide acétique, ils en absorbent une certaine quantité, limitée par la tension de dissociation du composé formé. A défaut de déter-

minations plus précises, voici les augmentations de poids de quelques acétates neutres desséchés et placés, pendant un mois d'été, sous une cloche avec de l'acide acétique cristallisable :

	Augmentation de poids pour 100.			
Acétate de soude......	404	c'est-à-dire près de	6	équival. d'acide acétique.
— de potasse....	264	—	4	—
— de chaux......	34	—	$\frac{1}{2}$	—
— de zinc.......	12	—	$\frac{1}{6}$	—
— de plomb.....	134	—	3,5	—
— de baryte.....	179	—	4	—
— de manganèse.	66	—	1	—

Dans ces conditions les acétates de potasse, de soude, de baryte, de plomb, sont en pleine déliquescence.

Les solutions des acétates neutres dans l'acide acétique ont, ainsi qu'il était aisé de le prévoir, une tension de vapeur moindre que celle de l'acide acétique.

Observons en terminant que certains biacétates jouissent d'une stabilité assez grande pour supporter une température voisine de 120 degrés dans le vide, sans se décomposer sensiblement; tel est le cas du biacétate de potasse, qui ne perd son deuxième équivalent d'acide que bien au delà de cette température, ce qui permet d'obtenir l'acide acétique cristallisable.

Il résulte des expériences de MM. Berthelot et de Saint-Martin (méthode des coefficients de partage) que les acétates acides sont décomposés par l'eau en leurs éléments acétate neutre et acide, ils n'existent pas en solution.

Les acétates soumis à la distillation sèche se décomposent en donnant, principalement, de l'acide acétique, de l'acétone, du gaz des marais, de l'acide carbonique, divers produits pyrogénés liquides et gazeux et laissant, suivant la nature des bases, un oxyde métallique ou son carbonate ou le métal lui-même.

Lorsqu'on les chauffe avec un alcali fixe en excès, ils se convertissent en carbonate avec dégagement de gaz des marais.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils dégagent de l'acide acétique reconnaissable à son odeur piquante et à ce que le produit de la distillation, mis à digérer avec un excès de litharge, forme un sous-acétate plombique dont la réaction est alcaline.

Les acétates distillés avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool donnent de l'éther acétique reconnaissable à son odeur agréable.

Si on les chauffe avec un mélange, bien sec, d'acide arsénieux et d'un alcali fixe pulvérisés, il se dégage du cacodyle (arsen-diméthyle), dont l'odeur repoussante est caractéristique.

Le chlorure ferrique mélangé avec une dissolution d'un acétate neutre prend, comme avec les formiates, une coloration rouge foncé; l'acide acétique libre ne donne pas cette réaction, de telle sorte que l'addition d'un acide minéral à la solution rouge foncé la ramène à la teinte primitive du perchlorure.

Le nitrate d'argent produit, dans les solutions des acétates neutres, un précipité

blanc d'acétate d'argent peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

L'azotate mercureux donne avec l'acide acétique et les acétates neutres un précipité blanc et cristallin d'acétate mercureux que l'ébullition décompose avec formation de mercure métallique.

Les acétates se distinguent des formiates: par la solubilité du sel de plomb dans l'eau et l'alcool, en ce que le sel d'argent et le sel mercurique ne se réduisent pas sensiblement par une courte ébullition, enfin par l'action de l'acide sulfurique concentré qui donne avec les formiates de l'oxyde de carbone pur.

ACÉTATES DE POTASSE.

On connaît un sel neutre et des sels acides.

Acétate neutre de potasse (terre foliée de tartre, terre foliée végétale des anciens chimistes).

$C^4H^3KO^4$.

On le rencontre dans les végétaux ; on l'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de potasse ; la liqueur concentrée laisse déposer, difficilement, des aiguilles minces et confuses. Si l'on évapore à consistance de miel, elle donne des paillettes blanches, grasses au toucher.

Quand dans cette préparation on emploie le vinaigre brut, il faut avoir soin de n'ajouter le carbonate que par petites portions et de maintenir la liqueur toujours acide : on évitera ainsi la formation de matières colorantes que l'action alcaline du carbonate développerait promptement (Fremy père).

L'acétate de potasse est déliquesceut, il fond sans décomposition, vers 292 degrés, en une huile limpide qui se prend par le refroidissement en une masse solide tellement déliquescente qu'elle se recouvre immédiatement de gouttelettes (Schaffgotsch, Marx) ; à une température élevée ce sel se décompose en dégageant : des gaz inflammables, de l'acétone, des huiles empyreumatiques et laissant un résidu de carbonate de potasse mêlé de charbon (Tromsdorff).

L'acétate de potasse est très soluble dans l'eau et l'alcool, il est neutre au papier et, suivant Berzelius, il devient alcalin par l'évaporation. Sa solubilité a été déterminée par M. Osann.

1 partie de sel se dissout dans	0,531	parties d'eau	à......	2°
—	0,437	—	à......	13°,9
—	0,321	—	à......	28°,5
—	0,203	—	à......	62°

Une dissolution saturée à la température de l'ébullition renferme dans 100 parties 798,2 parties de sel, elle bout à 169 degrés (Legrand).

Il est moins soluble dans l'alcool, 1 partie d'acétate exige 3 parties d'alcool

absolu à la température ordinaire et 2 parties à l'ébullition (Destouches). Il se dépose alors en beaux cristaux par le refroidissement. L'éther le précipite de ses solutions alcooliques (Döbereiner).

Équivalent de réfraction de l'acétate de potasse dissous = 27,65 (Gladstone).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz carbonique dans une dissolution d'acétate de potasse dans l'alcool à 97 degrés, il se précipite du carbonate en même temps qu'il se produit une proportion notable d'éther acétique (Pelouze).

Si l'on fait passer un courant de chlore dans les solutions aqueuses, elles dégagent de l'acide carbonique et acquièrent un pouvoir décolorant qu'elles perdent à l'air. D'après Detmer, il se formerait un hypochlorite et du biacétate de potasse.

Le brome, en vase clos, à la température du bain-marie, transforme l'acétate de potasse en bromure de méthyle et acide carbonique suivant cette équation :

$$C^4H^3KO^4 + Br^2 = KBr + C^2O^4 + C^2H^3Br.$$

Le chlore agit d'une façon analogue, mais il se forme en outre du bichlorure de méthylène (Chapmann et Miles Smith).

Suivant Grundner, lorsque l'on broie ensemble de l'acétate de potasse sec et de l'iode, on obtient une masse bleu indigo à reflets cuivrés.

Chauffé avec un excès de potasse, il se transforme en carbonate et hydrogène protocarboné :

$$C^4H^3KO^4 + KO^2H = C^2O^6K^2 + C^2H^4.$$

(Persoz, Dumas.)

Distillé avec de l'acide arsénieux, il produit de la diméthyl arsine (oxyde de cacodyle, liqueur fumante de Cadet). Cette réaction est d'une grande sensibilité; elle permet de reconnaître des traces d'un acétate, grâce aux vapeurs blanches et à l'odeur spéciale et alliacée de l'oxyde de cacodyle.

Lorsqu'on électrolyse une solution concentrée d'acétate de potasse, on obtient des produits gazeux, principalement formés d'acide carbonique, de méthyle, d'hydrogène et d'éthylène. C'est ainsi que Kolbe a obtenu la méthyle. Il se produit en outre des corps volatils, tels que l'acétate, le formiate et le carbonate de méthyle (Kempf et Kolbe).

L'acétate de potasse distillé avec de l'acide butyrique ou valérique se change en biacétate de potasse (Liebig); dissous dans l'acide acétique, il forme un acétate acide de potasse; avec l'acide anhydre on obtient une combinaison spéciale.

Mêlé à du salpêtre et à de la potasse ou à son carbonate, il donne par déflagration du cyanure de potassium (Roussin).

L'acétate de potasse en solution est transformé en carbonate par les matières organiques en putréfaction, par la levure de bière, par les moisissures (Buchner).

D'après Dumas, les dissolutions concentrées empêchent l'inversion du sucre et sa fermentation en présence de la levure de bière.

L'acétate de potasse fondu peut être employé comme déshydratant et comme agent de double décomposition pour introduire le groupe acétyle dans les combinaisons organiques il sert également à la préparation des éthers acétiques.

On l'a préconisé en médecine, comme fondant apéritif et diurétique ; on admet qu'il se transforme en carbonate dans l'organisme.

M. Schulze l'a proposé pour remplacer la glycérine dans la conservation des préparations microscopiques.

L'acide acétique, quoique monobasique, donne des sels polyacétiques, dans lesquels l'excès d'acide est considéré, le plus souvent, comme remplissant le rôle de l'eau de cristallisation. On a obtenu avec la potasse les composés suivants :

BIACÉTATE DE POTASSE.

$C^4H^3KO^4,C^4H^4O^4$.

M. Thomsen l'a préparé, le premier, en évaporant dans le vide un mélange de 1 molécule d'acétate de potasse et de 1 molécule d'acide acétique ; dans ce cas il cristallise avec 6 équivalents d'eau.

M. Melsens l'obtient anhydre en sursaturant de l'acétate de potasse par de l'acide acétique, évaporant et laissant cristalliser.

Il se présente sous divers aspects suivant la concentration, le degré d'acidité des liqueurs ou la température à laquelle il se dépose. On l'obtient le plus souvent à l'état d'aiguilles prismatiques ou de lamelles qui, desséchées entre des feuilles de papier, présentent un aspect nacré.

Les prismes paraissent appartenir au système rectangulaire droit, d'après de la Provostaye.

Ce sel se liquéfie à l'air. Il est soluble dans l'alcool.

Préalablement desséché dans une atmosphère sèche, il peut être porté dans le vide à 120 degrés sans altération sensible. Il fond vers 148 degrés et entre en ébullition vers 200 degrés ; il perd alors de l'acide acétique cristallisable, qui passe à la distillation, et son point d'ébullition s'élève vers 300 degrés, température vers laquelle l'acétate neutre régénéré fond et se décompose.

Cette propriété de l'acétate acide de potasse de se transformer en acétate neutre et acide acétique cristallisable est utilisée pour les préparations de ce dernier.

Le biacétate de potasse est décomposé par un courant de vapeur d'eau avec dégagement d'acide acétique.

TRIACÉTATE DE POTASSE.

$C^4H^3KO^4,2C^4H^4O^4$.

M. Lescœur l'obtient en dissolvant, à chaud, 5 parties d'acétate de potasse desséché, dans 8 parties d'acide cristallisable. Les cristaux, qui se forment par refroidissement, sont de belles lames qui se dessèchent facilement sans perdre leur transparence ; leur densité est 1,47, ils fondent à 112 degrés et se décomposent vers 170 degrés en dégageant de l'acide monohydraté.

COMBINAISON D'ACÉTATE DE POTASSE ET D'ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE (GERHARDT).

$2C^4H^3KO^4,C^8H^6O^6$.

Ce sel se forme dans l'action du potassium sur l'acide acétique anhydre. On l'obtient en dissolvant, à l'ébullition, de l'acétate de potasse fondu dans l'anhydride acétique ; il se produit ainsi, par le refroidissement, des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, déliquescentes, mais moins que l'acétate neutre. Chauffées, elles abandonnent de l'acide acétique et laissent de l'acétate neutre.

ACÉTATE DE SOUDE (terre foliée de tartre des anciens chimistes).

$C^4H^3NaO^4 + 3H^2O^2$.

On peut le préparer directement en saturant l'acide acétique par le carbonate de soude. Industriellement on le produisait par double décomposition entre le pyrolignite de chaux et le sulfate de soude, mais ce procédé est abandonné étant peu avantageux, à cause des pertes qui résultent de la formation d'un sulfate double de chaux et de soude.

On l'obtient généralement, aujourd'hui, en distillant d'abord le pyrolignite de chaux purifié avec de l'acide sulfurique, et saturant l'acide acétique ainsi obtenu par du carbonate de soude. On peut encore saturer directement l'acide pyroligneux, purifié par distillation, puis évaporer ; on obtient ainsi le pyrolignite de soude impur et brun que l'on porte dans des vases de tôle, offrant une large surface, à une température voisine du rouge sombre ; les matières goudronneuses se détruisent, l'acétate de soude demeure inaltéré, il suffira de reprendre par l'eau et d'évaporer pour obtenir ce sel parfaitement blanc.

L'acétate de soude cristallise en gros prismes clinorhombiques : combinaisons ordinaires : p, m, h^1, $d\frac{1}{2}$, plus rarement avec h^1 $b\frac{1}{2}$, $b\frac{1}{4}$ $a\frac{1}{2}$; $m : m$ pardessus $g^1 = 95°30'$; $p : m = 75°35'$; $b\frac{1}{2} : d\frac{1}{2} = 117°32'$. Clivage parallèle à p et à m (Kopp, Brooke).

Il possède une saveur amère et piquante. Il s'effleurit dans l'air sec et perd toute son eau dans le vide. Son poids spécifique est 1,40 (Bodecker), 1,42

(Buignet). La dissolution de 80 parties de sel dans 100 parties d'eau produit un abaissement de température de 15 degrés environ (de + 10°,7 à — 4°,7) (Rüdorff). D'après Ozann, il est soluble dans 3,9 parties d'eau à 6 degrés, dans 2,4 parties à 37 degrés et dans 1,7 partie à 48 degrés. Enfin, d'après Legrand, la dissolution saturée à l'ébullition contient 0,48 parties d'eau pour 1 partie de sel ; elle bout à 124°,5.

Ce sel contient trois molécules d'eau, $3H^2O^2$; cependant M. Anthon l'a obtenu, accidentellement, avec 4 1/2 H^2O^2 par l'évaporation en été d'une dissolution concentrée ; il perd toute son eau dans le vide (Berthelot).

La combinaison de l'acétate de soude anhydre avec les six équivalents d'eau de cristallisation dégage + 8^{Cal},66 (eau liquide) (Berthelot).

Densités des solutions d'acétate de soude à 17°,5 (B. Franz).

Quantité de sel anhydre pour 100.	Poids spécifique.
5	1,0292
10	1,0538
15	1,0802
20	1,1074
25	1,1374
30	1,1706
Solution saturée.	1,1842

Équivalent de réfraction de l'acétate de soude dissous = 24,05 (Gladstone).

On sait, depuis Gay-Lussac, que l'on peut aisément obtenir des solutions sursaturées d'acétate de soude ; elles cristallisent, d'après M. Gernès, sous l'influence de particules d'acétate amenées par l'air.

Les dissolutions concentrées et froides d'acétate de soude, acidifiées par l'acide acétique, peuvent dissoudre, sous un volume de 50 centimètres cubes, jusqu'à 6 grammes d'iodure de plomb (Tomassi).

Selon M. Debbits, les solutions aqueuses, acidifiés par une seule goutte d'acide acétique dans 100 parties de liquide, dissolvent des quantités de sulfate de plomb croissant avec la richesse de la liqueur en acétate et qui peuvent être considérables :

Acétate contenu dans 100 parties de la dissolution.	Sulfate de plomb dissous.
2,05	0,054
8,2	0,900
41,0	11,200

L'acétate de soude est soluble dans 2,1 parties d'alcool bouillant (Wenzel). M. Gerardin a trouvé qu'à la température de 18 degrés, il est insoluble dans l'alcool absolu et que dans des alcools à divers degrés d'hydratation sa solu-

bilité est sensiblement proportionnelle à la quantité d'eau. Au reste, voici le tableau des résultats obtenus par M. Gerardin :

Densité de l'alcool	D = 0,9904.	Solubilité	= 38,0
—	D = 0,9851	—	= 35,9
—	D = 0,9726	—	= 29,8
—	D = 0,9665	—	= 27,5
—	D = 0,9528	—	= 23,5
—	D = 0,9390	—	= 20,4
—	D = 0,9088	—	= 14,6
—	D = 0,8464	—	= 3,9
—	D = 0,8322	—	= 2,1

L'éther le précipite de ses dissolutions alcooliques.

L'acétate de soude, à 6 équivalents d'eau, devient semi-fluide à la température de 58 ou 59 degrés; il est complètement liquide entre 75 et 78 degrés et bout de 120 à 123 degrés en perdant son eau de cristallisation; si alors on laisse refroidir, il se solidifie en formant une bouillie d'aiguilles cristallines et la température demeure constante à 58 degrés selon les uns, à 45 degrés suivant les autres. Les cristaux formés ont pour composition $2\,C^4H^3NaO^4 + 5\,H^2O^2$; en modifiant les conditions on obtient d'autres hydrates (Jeannel-Zettnow).

L'acétate de soude fondu dans son eau de cristallisation peut être amené, à l'abri de l'air, à zéro sans cristalliser ; un cristal d'acétate de soude en détermine la cristallisation, comme dans tous les phénomènes de surfusion.

D'après M. Reischauer l'acétate de soude cristallisé perd complètement ses 6 équivalents d'eau dans l'air sec à la température ordinaire, de sorte que l'on peut ensuite le fondre sans perte de poids. Toutefois l'acétate fondu et celui qui a été simplement desséché se comportent différemment vis-à-vis de l'humidité atmosphérique. En effet le premier est déliquescent et peut attirer jusqu'à 14 équivalents d'eau dans une atmosphère moyennement saturée d'humidité; il forme alors un liquide assez mobile, c'est une solution sursaturée dans laquelle des fragments d'acétate de soude fondu, ou desséché à 100 degrés, ne provoquent pas de cristallisation, tandis que la moindre parcelle d'acétate cristallisé ou desséché la détermine immédiatement. Après la cristallisation cette solution perd l'excès d'eau qu'elle avait absorbé en plus des 6 équivalents.

Le second sel, l'acétate simplement desséché non fondu, absorbe seulement sans changer beaucoup d'aspect, les 6 équivalents d'eau qu'il a perdus et ne donne pas de solution sursaturée comme le précédent.

En présence de ces faits, il semble qu'il doive exister deux états différents de l'acétate de soude anhydre, et dès lors leurs chaleurs de dissolution devraient être différentes; mais les déterminations thermiques, effectuées par M. Berthelot à ce sujet, montrent que les quantités de chaleur sont identiques. M. Berthelot pense dès lors que l'impossibilité de former des solutions sursaturées, avec l'acétate simplement desséché, tient à la présence dans ce dernier de quelques traces d'acétate cristallisé résultant de la lenteur de la déshydratation, à froid, dans le vide. Quant à la solution sursaturée, il est probable que l'acétate de soude s'y trouve dans l'état anhydre.

L'acétate de soude anhydre fond à 319 degrés sans décomposition et se prend par le refroidissement en une masse compacte, feuilletée, d'un aspect nacré.

Au delà de cette température, vers 400 degrés, chauffé seul ou avec un excès d'alcali, il se transforme en gaz des marais et carbonate alcalin (Persoz, Dumas); il se produit, en outre, dans cette décomposition, de l'éthylène, du propylène, du butylène, de l'amylène et peut-être même des homologues supérieurs de ces carbures (Berthelot).

Le mélange à équivalents égaux d'acétate de soude et d'acétate de potasse (ce dernier fondant à 292 degrés) est fusible à 224 degrés (Shaffgotsch).

Un mélange d'acétate de soude anhydre et d'azotate de potasse fond vers 300 degrés en un liquide transparent et incolore et demeure ainsi sans altération; mais, si l'on porte la température au delà de 350 degrés, il se produit une très violente explosion, accompagnée de lumière, comparable à celle de la poudre à feu. D'autres acétates, tels que ceux de baryte ou de cuivre, ne produisent pas ce phénomène (H. Violette).

Le chlorure de soufre brun attaque l'acétate de soude fondu et produit de l'acide acétique anhydre, du soufre, du sulfate et du chlorure de sodium (Heintz, Schlagdenhaufen).

Lorsque l'on fait passer un courant de gaz carbonique dans une solution, saturée et refroidie, d'acétate de soude, il se dépose du bicarbonate; à l'ébullition il se reforme l'acétate primitif (Setschenoff, Mohr).

D'après M. Rosensthiel, l'alizarine déplace partiellement, à l'ébullition, l'acide acétique dans les solutions d'acétate de soude.

Selon M. Béchamp, le développement des moisissures détermine, dans ses dissolutions aqueuses, la formation d'alcool et d'un peu d'acide formique; il se dégage en même temps du gaz carbonique.

L'acétate de soude sert industriellement à la purification de l'acide acétique; dans les laboratoires, il est employé, de préférence à l'acétate de potasse, pour la préparation des éthers acétiques et dans d'autres réactions, etc.; on l'a vanté en médecine comme fondant et diurétique; enfin M. Sacc l'a proposé comme antiseptique pour la conservation des viandes et des légumes.

L'acétate de soude cristallisé, exigeant pour sa fusion quatre fois la quantité de chaleur nécessaire pour porter un volume d'eau équivalent à la même température, et en outre, abandonnant très lentement cette chaleur, a été proposé et employé, par M. Ancelin, pour le chauffage des wagons et des voitures.

BIACÉTATE DE SOUDE.

$C^4H^3NaO^4,C^4H^4O^4,H^2O^2$.

On l'obtient, suivant Fehling, par l'évaporation rapide d'une dissolution du sel neutre dans l'acide acétique concentré. Ce sont de beaux cristaux cubiques, groupés en escalier comme ceux du sel marin; ils tombent en déliquescence à l'air, et perdent à la fois de l'eau et de l'acide acétique, lorsqu'on cherche à les dessécher par la chaleur.

TRIACÉTATE DE SOUDE.

$$C^4H^3KO^4,2C^4H^4O^4.$$

Obtenu d'abord par M. Berthelot.

On le prépare, d'après M. Lescœur, en dissolvant 1 partie d'acétate neutre, fondu, dans 6 parties d'acide acétique cristallisable bouillant. Le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse feutrée et délicate de longues aiguilles, flexibles comme de la soie, que l'on sépare de l'eau mère sirupeuse et que l'on essore sur des plaques de biscuit et entre des doubles de papier buvard. Densité : 1,34. Fusible à 127 degrés, décomposable vers 150 degrés.

C'est un corps bien défini ; sa formation au moyen de ses composants anhydres $2C^4H^4O^4 + C^4H^3NaO^4$ dégage $+9^{Cal},7$ (acide acétique liquide) ; il absorbe $-4^{Cal},7$ en se dissolvant dans une grande quantité d'eau (Berthelot).

La formation des acétates acides de soude est utilisée, industriellement, pour la fabrication de l'acide acétique cristallisable.

Indépendamment de ces corps, il existe une classe d'acétates, contenant à la fois de l'eau et de l'acide acétique de cristallisation.

Ils correspondent à la formule :

$$C^4H^3NaO^4(C^4H^4O^4)^{\frac{n}{m}}(H^2O^2)^{\frac{n'}{m}},$$

dans laquelle

$$\frac{n}{m}+\frac{n'}{m}=2 \text{ ou } 3.$$

Ils ont été obtenus par M. Villiers.

1° Sel

$$C^4H^3NaO^4,2C^4H^4O^4,H^2O^2.$$

Obtenu en faisant cristalliser 1 partie d'acétate sec dans 3 parties d'acide acétique et 1 partie d'eau, il se présente sous forme de grosses aiguilles brillantes, clinorhombiques, aisément clivables dans le sens de leur longueur. Il représente le monohydrate du triacétate de soude déjà connu.

2° Sel

$$4C^4H^3NaO^4,C^4H^4O^4,11H^2O^2$$

ou

$$C^4H^3NaO^4,(C^4H^4O^4)^{\frac{1}{4}}(H^2O^2)^{\frac{11}{4}}.$$

S'obtient dans une solution de 9 parties d'acétate sec dans 13 parties d'eau et 7 parties d'acide acétique.

Petits prismes déliés efflorescents.

3° Sel

$$5\,C^4H^3NaO^4,2\,C^4H^4O^4,13\,H^2O^2$$

ou

$$C^4H^3NaO^4,(C^4H^4O^4)^{\frac{2}{5}}(H^2O^2)^{\frac{13}{5}}.$$

Se dépose par le refroidissement d'une solution de 2 parties d'acétate de soude dans 1 partie d'acide acétique et de 3 parties d'eau.

4° Sel

$$5\,C^4H^3NaO^4,4\,C^4H^4O^4,6\,H^2O^2$$

ou

$$C^4H^3NaO^4,(C^4H^4O^4)^{\frac{4}{5}}(H^2O^2)^{\frac{6}{5}}.$$

Obtenu en dissolvant 1 partie d'acétate de soude dans 1 partie d'acide acétique et 2 parties d'eau.

Ces formules peuvent paraître singulières, mais on retrouve quelque chose d'analogue dans une foule de produits naturels, bien cristallisés, contenant plusieurs bases.

COMBINAISONS D'ACÉTATE ET DE FORMIATE DE SOUDE.

Si l'on dissout à chaud, en vase clos, 1 partie de formiate de soude dans 5 parties d'acide acétique monohydraté, il se dépose, par refroidissement, des cristaux bien définis, baignés dans un liquide sirupeux. Desséchés à 120 degrés, ils sont formés d'équivalents égaux des deux sels:

$$C^4H^3NaO^4,C^2HNaO^4.$$

Avec des précautions convenables on peut préparer un autre composé ayant pour formule :

$$C^4H^3NaO^4,2\,C^4H^4O^4 + C^2HNaO^4,2\,C^2H^2O^4.$$

(Lescœur.)

Acétate de lithine.

$$C^4H^3LiO^4 + H^2O^2.$$

On l'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de lithine; l'évaporation lente donne une masse sirupeuse dans laquelle se développent, au bout de quelque temps, de petites aiguilles, qui, d'après Pleischl, appartiennent au prisme droit à base rhombe.

C'est un sel déliquescent, soluble dans moins d'un tiers de son poids d'eau à 15 degrés; soluble dans 4,64 parties d'alcool ($D = 0,81$) à la température de 14 degrés.

Chauffé, il fond d'abord, perd ensuite son eau, subit la fusion ignée, puis se décompose en laissant un mélange de carbonate de lithine et de charbon (Rammelsberg ,Schabus, Pleischl, Afredson, Troost).

Biacétate de lithine.

$C^4H^3LiO^4,C^4H^4O^4$.

La dissolution de l'acétate neutre de lithine, desséché, dans l'acide acétique cristallisable, abandonne par l'évaporation spontanée des cristaux de ce sel, ayant la forme de trémies, déliquescents, fusibles à 99 degrés. Projetés à la surface de l'eau, ils s'y dissolvent en tournoyant.

En changeant un peu les conditions, on peut obtenir un sel:

$C^4H^3LiO^4,C^4H^4O^4,H^2O^2$.

Ce serait un biacétate hydraté; il cristallise en tables quadrilatères, fusibles à 85 degrés (Lescœur). Il a la même formule que le biacétate de soude hydraté de Fehling.

Acétate de rubidium.

$C^4H^3RbO^4$.

S'obtient en saturant la dissolution du carbonate de ce métal par l'acide acétique et abandonnant à l'évaporation spontanée. Il se dépose en paillettes nacrées, grasses au toucher comme le sel de potasse correspondant (Grandeau).

Acétate d'ammoniaque.

$C^4H^3(AzH^4)O^4$.

On l'obtient en saturant l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac; il se forme ainsi une masse blanche, inodore, très soluble dans l'eau et l'alcool. Suivant M. Berthelot, le produit ainsi obtenu n'est pas pur et constitue, le plus souvent, un sel acide analogue à ceux qui se forment avec la potasse ou la soude.

Pour préparer le sel rigoureusement neutre, M. Berthelot dissout l'acide acétique cristallisable dans l'ammoniaque caustique placée dans une cornue refroidie; on a soin d'ajouter assez d'eau au mélange pour qu'il ne cristallise pas. Cela fait, on évapore au bain-marie dans un courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce que la liqueur se solidifie par le refroidissement; on l'introduit alors dans une large capsule, que l'on place sous une cloche, contenant de la chaux vive, et que l'on remplit de gaz ammoniac; après quelques jours on divise la masse de la capsule et on la replace encore sous la cloche avec de la chaux et du gaz ammoniac. L'opération est lente, il faut plusieurs mois pour la compléter.

Le sel ainsi obtenu, extrêmement soluble, cristallise en grosses aiguilles analogues à l'azotate de potasse et semblables au formiate d'ammoniaque. Il ne possède aucune réaction acide. Il dégage en se dissolvant dans l'eau une petite quantité de chaleur ($+0^{Cal},25$ pour 77 grammes), comme les acétates de potasse et de soude anhydres.

On voit, d'après ce qui précède, que le procédé indiqué ultérieurement par M. Roorda Smith, pour préparer l'acétate d'ammoniaque, ne doit pas donner le sel neutre.

L'acétate d'ammoniaque placé au-dessus de l'acide sulfurique perd de l'ammoniaque. Il fond vers 89 degrés; chauffé plus fortement, il dégage de l'ammoniaque et il se forme du diacétate; enfin au-dessus de 160 degrés il passe de l'eau et de l'acétamide (Kündig).

Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, ou passant sur de la baryte fortement chauffée, il donne de l'acétonitrile (cyanure de méthyle) (Dumas).

Les solutions aqueuses d'acétate d'ammoniaque perdent par l'évaporation, de l'ammoniaque, de l'acide acétique, et deviennent acides; la dissociation de ce sel dissous commencerait, d'après Leeds, vers 55 degrés.

Les dissolutions concentrées de ce sel dissolvent, par double échange, des corps insolubles, tels que le sulfate, le phosphate, l'oxalate, le carbonate de plomb; elles agissent de même sur le sulfate et le carbonate de chaux.

Elles peuvent dissoudre, sous un volume de 10 centimètres cubes, jusqu'à 16 grammes d'iodure de plomb (Tomassi).

La solution aqueuse de l'acétate d'ammoniaque était connue, en pharmacie, sous le nom d'esprit de Mendererus; on l'emploie en médecine comme excitant diffusible et diaphorétique, elle peut combattre l'ivresse (Berthollet, Unverdoben, Dumas, Pelouze, Liebig, Mohr, Kraut, Thomsen, Leeds, Kündig, Berthelot, Roorda Smith, etc.).

ACÉTATES ACIDES D'AMMONIAQUE.

Lassone et Kremtz avaient déjà remarqué que les solutions d'acétate neutre perdent, par évaporation, de l'ammoniaque en donnant un sel acide, et qu'il en est de même dans la distillation du sel.

Acétate biacide.

$C^4H^3(AzH^4)O^4,C^4H^4O^4.$

Le meilleur moyen pour l'obtenir sous forme solide consiste, suivant Berzelius, à soumettre à la distillation un mélange intime, à parties égales, d'acétate de potasse ou de chaux et de sel ammoniac.

Acétate pentaacide.

$$2[C^4H^3(AzH^4)O^4],3C^4H^4O^4,H^2O^2.$$

Ce sel, cristallisé en belles et longues aiguilles, brillantes et aplaties, s'obtient, suivant M. Berthelot, en dissolvant l'acétate d'ammoniaque du commerce, dont la formule répond sensiblement à

$$2[C^4H^3(AzH^4)O^4],\ C^4H^4O^4,\ 3HO,$$

dans son poids d'acide cristallisable.

COMBINAISONS DE L'ACÉTATE D'AMMONIAQUE AVEC L'AMMONIAQUE.

M. Troost a obtenu deux nouvelles combinaisons de l'acide acétique avec le gaz ammoniac, que l'on peut envisager comme des combinaisons de l'acétate d'ammoniaque avec ce gaz. Elles cristallisent en lamelles minces, rhomboïdales Leur tension de dissociation, prise au-dessous de leur point de fusion, est constante pour une même température et croît rapidement quand la température s'élève.

La première a pour formule :

$$C^4H^4O^4AzH^3 + 3AzH^3.$$

Elle fond vers — 18 degrés et peut rester en surfusion jusque vers — 40 degrés.

La seconde, $C^4H^4O^4AzH^3 + 6\ AzH^3$, fond vers — 30 degrés ; elle est susceptible de surfusion et ne se solidifie plus que vers — 50 degrés.

ACÉTATES DE THALLIUM.

Acétate de protoxyde de thallium.

$$C^4H^3TlO^4.$$

Ce sel déliquescent, cristallise difficilement par évaporation lente à 100 degrés, et conserve toujours une légère odeur d'acide acétique. Il est très soluble dans l'alcool et cristallise, par le refroidissement de cette dissolution, en beaux mamelons soyeux (Kuhlmann fils).

Biacétate de protoxyde de thallium.

$$C^4H^3TlO^4,C^4H^4O^4.$$

On obtient ce sel en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'acétate de thallium dans l'acide acétique monohydraté.

Il est légèrement efflorescent dans une atmosphère sèche, fusible vers 64 degrés et doué de la surfusion. Il se dissout à la surface de l'eau en tournoyant (Lescœur).

Acétate de peroxyde de thallium.

$(C^4H^3O^3)^3TlO^3 + 3HO.$

L'acétate de thallium se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique concentré, sans dégagement d'oxygène ou d'acide carbonique. En décantant avec soin, on a un liquide clair, légèrement jaunâtre, qui, évaporé jusqu'à consistance épaisse, dépose des cristaux volumineux, incolores, se présentant sous forme de larges tables appartenant au système du prisme rhomboïdal droit.

Abandonnés à l'air libre, ils se décomposent rapidement à leur surface, en perdant de l'acide et en se colorant en brun. Une température de 50 degrés hâte beaucoup cette décomposition, qui est à peu près complète à 100 degrés: le résidu est du peroxyde de thallium noir, en partie réduit à l'état de protoxyde.

Traité par l'eau, ce sel est immédiatement décomposé en ses éléments, peroxyde de thallium et acide acétique (Ed. Willm).

ACÉTATES DE BARYTE.

1° *Acétate neutre de baryte.*

Équiv....... $C^4H^3BaO^4$.
Atom........ $(C^2H^3O^2)^2Ba$.

On l'obtient en traitant par l'acide acétique le carbonate de baryte ou une dissolution de sulfure de baryum. Le liquide, concentré à une douce chaleur, dépose des prismes aplatis, contenant 1 équivalent d'eau de cristallisation, (Buchholz), dont la densité est 2,19 (Bödecker).

Il se forme des prismes rhomboïdaux obliques, à 3 équivalents d'eau, isomorphes avec l'acétate de plomb, en refroidissant à zéro une solution moins concentrée. Densité de ces cristaux, d'après Schröder, 2,018 (Mitscherlich, Brooke, Bernhardi, Rammelsberg, Schlieper).

Les cristaux d'acétate de baryte s'effleurissent à l'air; ils ont une légère réaction alcaline. Ils se dissolvent dans 1,2 partie d'eau froide et dans 1,1 partie d'eau bouillante, ainsi que dans 100 parties d'alcool froid et dans 67 parties d'alcool bouillant. L'alcool absolu ne les dissout pas (Buchholsz, Schlieper).

Densités des solutions d'acétate de baryte à 17°,5 (B. Franz).

Quantité de sel anhydre pour 100.	Poids spécifique.	Quantité de sel anhydre pour 100.	Poids spécifique.
5	1,0436	25	1,1952
10	1,0758	30	1,2402
15	1,1120	35	1,2954
20	1,1522	40	1,3558

Les dissolutions aqueuses de ce sel sont partiellement décomposées par un courant d'acide carbonique, il se forme un précipité de carbonate et de l'acide acétique libre (Mohr).

L'acétate de baryte donne, à la distillation, de l'acétone et du carbonate de baryte (Chennevix). Distillé avec du soufre, il engendre du sulfure de divinyle (Pfankuch).

M. Richter emploie l'acétate de baryte dans la fabrication de l'acide acétique en remplacement de l'acétate de chaux.

2° *Sesquiacétate de baryte.*

Équiv........ $2C^4H^3BaO^4,C^4H^4O^4$.
Atom........ $(C^2H^3O^2)^2Ba,C^2H^4O^2$.

Ce sel s'obtient très facilement en dissolvant, à chaud, de l'acétate de baryte dans de l'acide acétique étendu, ou bien encore en mélangeant à volumes égaux deux solutions saturées d'acétate de baryte faites, l'une dans l'eau, l'autre dans l'acide acétique; le mélange reste parfois quelque temps en surfusion et finit par se prendre en une masse d'aiguilles soyeuses, semblables au triacétate de soude.

Ces cristaux contiennent : 7 HO de cristallisation (Roser), 9 HO (Beil) et 8 HO (Villiers). Ils perdent dans le vide, ou par la chaleur, de l'eau et de l'acide acétique. Ils attirent l'humidité de l'air et sont très solubles dans l'eau (Fehling).

C'est le seul acétate acide de baryte que l'on ait pu obtenir jusqu'à ce jour.

ACÉTONITRATE DE BARYTE.

$$BaOAzO^5,BaOC^4H^3O^3 + 4H^2O^2.$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\ AzO^3\end{matrix}\right\} Ba + 4H^2O.$$

M. Lucius prépare ce composé en dissolvant un excès de nitrate de baryte dans une solution chaude et concentrée d'acétate de baryte. Par refroidissement il se dépose d'abord du nitrate, puis des prismes orthorhombiques du sel double, longs de plusieurs centimètres. Il est probable que le sel est partiellement décomposé dans ses dissolutions, car, d'après Ingenhous, il se diffuse dans le rapport de 1 molécule d'acétate pour $1^{mol},34$ de nitrate.

ACÉTATE NEUTRE DE STRONTIANE.

$C^4H^3SrO^4$.
$(C^2H^3O^2)^2Sr$.

Il cristallise en prismes ou en aiguilles, avec des quantités d'eau différentes, suivant la température. Le sel qui se dépose à 15 degrés renferme 4,23 pour 100

d'eau ou 1/2 équivalent ; celui que l'on obtient par l'action du froid en contient 26 pour 100 ou 4 équivalents (Mitscherlich); ce dernier cristallise en prismes clinorhombiques.

Inclinaison des faces : $m : m = 124°54'$; $p : h^1 = 96°10'$; clivage peu marqué parallèlement à h^1 (Brooke).

Le sel à 1/2 équivalent d'eau ne se déshydrate qu'au-dessus de 150 degrés et avec une grande lenteur (Berthelot).

ACÉTONITRATE DE STRONTIANE.

$C^4H^3SrO^4,AzO^5,SrO + 3HO.$
$(C^2H^3O^2)AzO^3Sr + 1\,1/2H^2O.$

On l'obtient, d'après M. Hauer, en laissant évaporer une solution renfermant équivalents égaux d'azotate et d'acétate de strontiane. Il cristallise en belles tables inaltérables à l'air, appartenant au système triclinique (Zépharovich).

Ce sel perd toute son eau à 100 degrés ; chauffé davantage, il détone, en produisant une belle flamme pourpre. C'est l'analogue du sel de Lucius obtenu avec l'acétate de baryte ; il n'en diffère que par l'eau de cristallisation.

ACÉTATES ACIDES DE STRONTIANE.

Ils ont été décrits par M. Villiers.

1° *Sesquiacétate de strontiane hydraté.*

$2C^4H^3SrO^4,C^4H^4O^4,H^2O^2.$

Ce sel se dépose, en gros cristaux, pendant le refroidissement d'une solution d'acétate de strontiane dans 3 parties d'acide acétique étendu de 2/3 d'eau. S'obtient encore, cristallisé en fines aiguilles, par le mélange de deux solutions saturées d'acétate de strontiane cristallisé, faites, l'une dans l'acide acétique cristallisable, l'autre dans l'eau.

2° *Sel.*

$3C^4H^3SrO^4,2C^4H^4O^4,3H^2O^2.$

Aiguilles courtes et soyeuses, obtenues, par un abaissement suffisant de température, du mélange d'une solution saturée d'acétate de strontiane avec un égal volume d'acide acétique.

3° *Autre hydrate du même sel.*

$3C^4H^3SrO^4, 2C^4H^4O^4, H^2O^2$.

Cet hydrate se forme, à une température supérieure au précédent, en dissolvant à chaud, jusqu'à saturation, l'acétate de strontiane cristallisé dans l'acide acétique cristallisable. Pendant le refroidissement le sel se dépose sous forme de petits prismes très efflorescents.

4° *Sel.*

$4C^4H^3SrO^4, 3C^4H^4O^4, 3HO$.

On l'obtient en cristaux assez nets, mais altérables, en dissolvant l'acétate de strontiane desséché dans l'acide acétique contenant quelques centièmes d'eau.

ACÉTATE DE CHAUX.

Équiv........ $C^4H^3CaO^4 + H^2O^2$.
Atom........ $(C^2H^3O^2)^2Ca + 2H^2O$.

Pour l'obtenir bien cristallisé, il faut, d'après Vogel, ajouter à un volume d'une solution d'acétate de chaux, renfermant 27 pour 100 de sel sec, 5 à 10 volumes d'alcool à 88 degrés. Le liquide se prend en une gelée qui se transforme, après vingt-quatre heures, en une masse cristalline.

L'acétate de chaux cristallise en aiguilles prismatiques, brillantes, d'une saveur salée et amère, qui s'effleurissent dans l'air sec et sont complètement anhydres à 100 degrés. Il est soluble à 15 degrés dans 5 parties d'eau et dans 25 parties d'alcool ordinaire.

Densités des solutions d'acétate de chaux à 17 degrés d'après B. Franz.

Quantité de sel anhydre pour 100.	Poids spécifique.
5	1,0330
10	1,0492
15	1,0666
20	1,0874
25	1,1130
30	1,1426

Ces solutions ne sont pas décomposées par l'acide carbonique, contrairement à ce qui a lieu pour l'acétate de baryte.

L'acétate de chaux, soumis à la distillation sèche, donne beaucoup d'acétone, de la dumasine et du carbonate de chaux. Il se forme, en outre, d'après M. Fittig, une petite quantité de méthyl et d'éthyl acétone.

L'industrie le prépare en grand pour la purification de l'acide acétique. L'acide pyroligneux brut est changé en sel de chaux, puis soumis à une calcination modérée, qui détruit les matières goudronneuses sans altérer sensiblement le sel calcaire; on dissout dans l'eau et la solution, clarifiée par l'albumine ou par le sang, est soumise à l'évaporation.

Quand on distille un mélange d'acétate et d'oxalate de chaux, il se dégage du propylène, l'acétone formée étant réduite par l'oxyde de carbone de l'oxalate (Dusart).

Par la distillation d'un mélange d'acétate et de valérate ou d'œnanthylate de chaux, on obtient du méthyl œnanthol, etc.; il en est de même pour les autres sels de chaux des acides gras (Williamson, Stœdler).

Un mélange d'acétate de chaux sec et de cyanure de mercure donne à la distillation, de l'acétone, de l'acétonitrile et du cyanoforme (Nachbauer).

L'acétate de chaux en solution dissout le sulfate de plomb; 12,2 parties du sel peuvent dissoudre jusqu'à 1 partie de sulfate (Staedel).

D'après M. Rosensthiel, l'acide acétique est partiellement déplacé dans la solution d'acétate de chaux par l'alizarine.

SESQUIACÉTATE DE CHAUX.

$$2C^4H^3CaO^4,C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

On l'obtient facilement en mélangeant, à volumes égaux, de l'acide acétique cristallisable et une solution saturée d'acétate neutre de chaux. Au bout de deux ou trois jours il se forme des cristaux très brillants, paraissant appartenir au système orthorombique; ils s'effleurissent très rapidement à l'air.

L'acétate de chaux anhydre ne se dissout pas dans l'acide acétique cristallisable (Villiers).

D'après Fehling, le sesquiacétate de chaux contiendrait 3 équivalents d'eau de cristallisation.

COMBINAISON D'ACÉTATE DE CHAUX ET DE CHLORURE DE CALCIUM.

Équiv....... $CaO,C^4H^3O^3,CaCl + 5H^2O^2$.
Atom........ $(C^2H^3O^2Cl)Ca + 5H^2O$.

On prépare ce sel double, obtenu par Fritsche, en dissolvant ensemble une molécule de chacun des sels constituants dans l'eau et abandonnant à l'évaporation spontanée; il se dépose de beaux cristaux monocliniques (Handl), inaltérables à l'air, mais qui perdent complètement leur eau de cristallisation à 100 degrés. Il est probable qu'il est en partie dissocié dans les dissolutions, car, d'après Ingenhoes, les deux sels se diffusent dans le rapport de 1 molécule d'acétate pour $1^{mol},66$ de chlorure.

ACÉTATE DE MAGNÉSIE.

Équiv....... $C^4H^3MgO^4 + 2H^2O^2$.
Atom........ $(C^2H^3O^2)^2Mg + 4H^2O$.

On le forme en saturant l'acide acétique dilué par l'hydrocarbonate de magnésie. On l'a décrit d'abord comme un sel amer, gommeux, déliquescent (Wenzel); mais on peut l'obtenir en cristaux monocliniques, par le refroidissement très lent d'une dissolution concentrée du sel (Hauer), et mieux encore en abandonnant une dissolution sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, il est alors en beaux cristaux transparents.

Si l'on ajoute à une solution concentrée d'acétate de magnésie un mélange de parties égales d'alcool et d'éther, et que l'on agite le tout, il se fait par le repos, au fond du vase, une couche liquide qui se transforme bientôt entièrement en cristaux rayonnés.

L'acétate de magnésie est déliquescent à l'air humide, efflorescent en air sec; il perd toute son eau à 100 degrés; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les dissolutions aqueuses se détruisent sous l'influence de germes venus de l'air; il se forme alors, notamment, du carbonate et du formiate de magnésie (Patrouillard).

D'après M. Kubel, on obtiendrait un acétate basique de magnésium en faisant digérer la solution aqueuse du sel neutre avec de la magnésie ou avec son carbonate. Cette dissolution serait un désinfectant et un antiseptique énergique.

ACÉTATE DE ZINC.

$C^4H^3ZnO^4 + H^2O^2$.
$(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$.

On peut l'obtenir en dissolvant dans l'acide acétique dilué le zinc, le carbonate ou l'oxyde de zinc (Schindler). Il cristallise en lames nacrées, onctueuses, qui s'effleurissent à l'air. Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Combinaison ordinaire : p, m, h^1, $b\frac{1}{2}$, $a\frac{1}{2}$. Les cristaux ont la forme de tables, par suite de la prédominance de la face p.

Inclinaisons des faces : $m:m$ au-dessus de $g^1 = 112°,36$; $p:m = 112°,28$; $p:h^1 = 133°,30$; $p:b\frac{1}{2} = 75°,35$; clivage parallèle à p (Brooke, Rammelsberg). Densité : 1,718 (Bödecker).

On lui attribuait autrefois 3 équivalents d'eau de cristallisation, et 1 seul équivalent lorsqu'il se séparait, dans la concentration à chaud, en croûtes cristallines.

D'après les déterminations plus récentes de Debbits, Berthelot, Franchimont, il ne renferme que 2 équivalents d'eau de cristallisation éliminables à 100 degrés avec perte d'un peu d'acide acétique, de telle sorte que le sel ne

se redissout plus intégralement dans l'eau. L'acétate de zinc perd toute son eau de cristallisation dans le vide à froid. Mais la déshydratation complète exige plusieurs semaines (Berthelot).

L'acétate de zinc, suivant Larocque, chauffé à 100 degrés, fond dans son eau de cristallisation, qu'il perd en même temps que de petites quantités d'acide acétique; puis il redevient solide et éprouve la fusion ignée vers 190-195 degrés, en donnant un sublimé nacré d'acétate anhydre, des vapeurs d'acétone et de l'acide carbonique ; il reste de l'oxyde de zinc mêlé d'un peu de charbon et de zinc. A une certaine époque de la distillation on trouve dans la cornue un sous-acétate de zinc.

Vœlckel a obtenu des résultats analogues, en ce qui concerne les produits de sa décomposition; il se forme de l'acide acétique, du gaz carbonique, de l'acétone, mais le sublimé nacré serait un sel acide.

D'après un travail plus récent de M. Franchimont, l'acétate de zinc ne fond pas dans son eau de cristallisation; seulement l'eau, avant de se dégager, fournit une solution sursaturée du sel, qui baigne le reste de la masse solide.

En tubes capillaires le sel hydraté fond à 235-237 degrés, et le sel anhydre à 241-242 degrés; ce point de fusion s'accorderait avec celui de Larocque, si toutefois ce dernier a exprimé, jadis, ses résultats en degrés Réaumur. A cette température, il se sublime de l'acétate anhydre également fusible à 242 degrés.

On peut sublimer l'acétate anhydre sans décomposition, si l'on abaisse la pression à 150 millimètres (Franchimont).

L'acétate de zinc est très soluble dans l'eau; dissous dans un grand volume de ce liquide, il dégage $+ 1^{Cal},01$ pour 1 équivalent.

Ses dissolutions étendues ne tardent pas à se troubler et à laisser déposer, en petite quantité d'ailleurs, un sel basique. Le même phénomène se produit plus rapidement à l'ébullition, avec dégagement d'acide acétique (Berthelot).

Les dissolutions à 5 pour 100, chauffées en vase clos à 175 degrés, se décomposent en acide acétique et oxyde de zinc anhydre; dans ces conditions, ce sel paraît être le moins stable de la série magnésienne (Riban).

Acétate basique de zinc.

Il se sépare, suivant Schindler, de la dissolution de l'oxyde de zinc dans l'acétate neutre, sous forme d'un précipité gélatineux.

COMBINAISON D'ACÉTATE DE ZINC ET D'AMMONIAQUE.

$$2(C^4H^3ZnO^4),AzH^3 + H^2O^2.$$
$$(C^2H^3O^2)^2ZnAzH^3 + H^2O.$$

D'après M. Lutschak, l'acétate de zinc séché à 100 degrés, renfermant encore 1 équivalent d'eau, absorbe une molécule de gaz ammoniac sec pour former le composé ci-dessus, décomposable par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de zinc.

ACÉTATE DE CADMIUM.

$C^4H^3CdO^4 + 3HO.$
$(C^2H^3O^2)^2Cd + 3H^2O.$

Gros cristaux monocliniques, déliquescents dans l'air humide, ils s'effleurissent sur l'acide sulfurique (Stromeyer, John et Meissner, Haïdinger, Handl).

ACÉTATE D'INDIUM.

On l'obtient en dissolvant l'hydrate d'indium dans l'acide acétique et en évaporant jusqu'au commencement de cristallisation. Ce sel forme des houppes soyeuses, brillantes; il est si instable, qu'il n'a pas été possible de l'obtenir avec une composition constante (E. Meyer).

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Équiv....... $C^4H^3O^2MnO^4 + 2H^2O^2.$
Atom........ $(C^2H^3O^2)^2Mn + 4H^2O.$

(Rammelsberg, Hochstetter.)

On le prépare en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide acétique bouillant; par le refroidissement, il se dépose sous forme de tables monocliniques, rouge pâle, transparentes, inaltérables à l'air (John); en aiguilles groudées en touffes (Klauer); en aiguilles incolores (Frommherz). Ce sel se dissout dans 3,5 parties d'eau, il est également soluble dans l'alcool.

Il abandonne toute son eau dans le vide à froid; dans l'étuve à 120 degrés, il y a perte d'acide acétique et formation d'un sel basique en partie peroxydé (Berthelot).

Les solutions étendues (5 pour 100) d'acétate de manganèse, chauffées en vase clos à 175 degrés, se décomposent faiblement en acide acétique et protoxyde blanc de manganèse (Riban).

D'après M. Jolin, l'acétate qui se forme dans la réaction de l'acétate de soude sur le sulfate de manganèse en solutions très étendues, est partiellement décomposé en oxyde avec production de biacétate de soude, aux dépens de l'acétate métallique.

Le chlore donne naissance dans les solutions d'acétate de manganèse à un précipité d'un oxyde hydraté, pentamanganite de manganèse, $MnO,5MnO^2$ (H. Veley).

L'ozone détermine un précipité brun dans les dissolutions neutres et dans celles qui sont acides, une coloration brune, due sans doute à la formation de l'acétate de peroxyde de manganèse (Maquenne). Schönbein dit avoir obtenu ce composé, par double échange, à l'aide de l'acétate de peroxyde de plomb et du sulfate de manganèse.

SESQUIACÉTATE DE MANGANÈSE.

$2C^4H^3MnO^4,C^4H^4O^4,2H^2O^2$.

Ce sel s'obtient en dissolvant, à chaud, l'acétate de manganèse cristallisé dans l'acide acétique cristallisable ; il est en cristaux rosés, grenus et mamelonnés (Villiers).

ACÉTATE FERREUX.

$C^4H^3FeO^4 + 2H^2O^2$.
$(C^2H^3O^2)^2Fe + 4H^2O$.

On le prépare en dissolvant le fer ou son sulfure dans l'acide acétique concentré et chaud (Davy, Liebig), ou bien en décomposant la sulfate ferreux par l'acétate de chaux ou l'acétate de plomb. Pour 1615 parties de sulfate ferreux on emploiera 2575 parties d'acétate de plomb ou 999 parties d'acétate de chaux. Par le refroidissement de la liqueur, ou par la concentration à l'abri de l'air, on l'obtient en aiguilles soyeuses, incolores, ou blanc verdâtre, très solubles ; elles appartiennent au système monoclinique et sont isomorphes avec l'acétate de nickel (Marignac).

Ce sel se transforme rapidement à l'air en acétate ferrique. Son avidité pour l'oxygène le fait employer, avec succès, comme corps réducteur, notamment pour la réduction des composés nitrés (Béchamp).

Le pyrolignite de fer, que l'industrie prépare en grande quantité, comme mordant pour la teinture et l'impression, est un mélange d'acétate ferreux et d'acétate ferrique, qui, grâce à la présence de produits empyreumatiques, se conserve assez longtemps inaltéré. On l'obtient en faisant digérer, pendant quelques semaines, de l'acide pyroligneux avec des rognures de tôle ou de la vieille ferraille : on accélère la dissolution en soutirant le liquide de temps à autre, on a finalement une liqueur d'une densité de 1,120 et qui constitue le pyrolignite de fer commercial.

Les solutions étendues d'acétate ferreux, chauffées en vase clos à 175 degrés, se décomposent partiellement en acide acétique et oxyde ferreux noir, il se dégage en même temps un peu d'hydrogène, provenant de la transformation du protoxyde en oxyde magnétique aux dépens de l'eau (Riban).

Les solutions d'acétate ferreux sont précipitées par l'hydrogène sulfuré.

ACÉTATES FERRIQUES.

Acétate ferrique neutre.

$(C^4H^3O^3)^3Fe^2O^3$.
$(C^2H^3O^2)^6Fe^2$.

L'acétate ferrique se forme lorsque l'on abandonne à l'air les solutions d'acétate ferreux, il se dépose en même temps un diacétate triferrique ; mais on peut l'ob-

tenir à l'état de pureté, en décomposant l'acétate de plomb par le sulfate ferrique en léger excès; du jour au lendemain l'excès de sulfate ferrique se précipite, à l'état de sel basique, et la liqueur ne doit plus renfermer ni acide sulfurique ni plomb.

Un procédé plus long, mais qui offre de plus grandes garanties pour la pureté du produit, consiste à dissoudre à froid, dans l'acide acétique, l'hydrate ferrique ou mieux encore l'hydrocarbonate ferrique, obtenu dans la précipitation du sesquichlorure de fer par le carbonate de soude ; ce dernier est moins volumineux et plus facile à laver que l'hydrate précipité par l'ammoniaque (Péan de Saint-Gilles).

Les solutions de l'acétate ferrique sont colorées en rouge vineux et présentent tous les caractères des sels de fer au maximum.

On ne peut obtenir le sel que très difficilement à l'état solide ; l'évaporation dans le vide, aussi bien que l'ébullition, le transforment en composé basique. Cependant, d'après M. Mayer, il peut se déposer pendant l'hiver de ses solutions concentrées en cristaux brillants, rouge brun, contenant $4H^2O^2$, qui perdent à l'air de l'acide acétique en se réduisant en une poussière jaune d'ocre; conservés en vase clos, ils se liquéfient, mais lentement.

Les dissolutions d'acétate ferrique sont instables, même à froid, ainsi qu'il résulte des expériences thermiques de M. Berthelot ; récentes, elles constituent un système en équilibre renfermant de l'acétate ferrique et de l'eau opposés à l'acide acétique hydraté et à l'oxyde ferrique hydraté.

Sous l'influence du temps, et sans qu'on ajoute de l'eau, l'oxyde de fer éprouve une modification moléculaire non réversible, tout en demeurant en suspension ou en pseudo-dissolution dans la liqueur. Il y coexiste avec l'acide acétique, auquel il a perdu la propriété de se recombiner : de telle sorte que la séparation des deux composants du sel dissous se poursuit et tend à devenir totale au sein de la liqueur.

Les solutions d'acétate ferrique présentent, lorsqu'on les chauffe, des phénomènes remarquables, étudiés par M. Péan de Saint-Gilles :

Lorsqu'on élève leur température jusqu'à un degré voisin de l'ébullition, leur coloration devient tout à coup cinq à six fois plus intense; il se dégage une odeur d'acide acétique sans formation d'aucun dépôt ; le sel est devenu alors plus basique, ce dont on peut s'assurer en versant dans la solution un sulfate soluble ou même de l'acide sulfurique, qui en précipite aussitôt tout le fer à l'état de sous-sulfate jaune insoluble. Cet état de la dissolution persiste encore quelque temps après le refroidissement; mais, au bout de plusieurs jours, l'acétate neutre se régénère avec ses propriétés ordinaires.

Ce dédoublement, en acétate basique et acide acétique libre, coïncide, d'une manière remarquable, avec la décomposition éprouvée par l'acétate ferrique, qui perd rapidement un tiers de son eau combinée lorsqu'on le porte à 100 degrés.

Lorsqu'on soumet à une ébullition rapide l'acétate ferrique, il se dégage constamment des vapeurs d'acide acétique et, au bout d'une demi-heure, tout le fer se dépose à l'état d'hydrate modifié. La présence d'une petite quantité d'un sel étranger suffit pour produire imédiatement ce dépôt, dès que l'on fait bouillir

la liqueur. On sait que cette propriété de l'acétate de fer est mise à profit en analyse pour le dosage et la séparation de ce métal.

D'après M. Reinitzer, une solution d'acétate ferrique, privée de tous sels étrangers, peut être maintenue en ébullition durant plusieurs heures sans donner le moindre précipité ni la plus faible opalescence, quoique, conformément aux expériences de Péan de Saint-Gilles, la nature du sel dissous soit alors changée; de plus elle peut être évaporée à sec, au bain-marie et donner ainsi une masse, de nouveau soluble dans l'eau.

Si, au lieu de faire bouillir les solutions d'acétate ferrique, on les chauffe en vase clos, au bain-marie à 100 degrés, on voit la couleur du liquide devenir d'un rouge plus clair sans diminuer d'intensité. Il est alors trouble et opaque, vu par réflexion, et transparent par transmission; au goût il a perdu la saveur métallique des sels de fer et ne présente plus que celle du vinaigre; si l'ébullition a été suffisamment prolongée, le cyanoferrure de potassium et le sulfocyanate de potasse n'y produisent plus les réactions du fer. Une trace d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin déterminent, dans les solutions ainsi modifiées, le dépôt de la totalité de l'hydrate ferrique, qui est insoluble à froid dans tous les acides. Les acides chlorhydrique ou azotique dilués ne produisent aucun changement dans la liqueur; mais concentrés, ils précipitent immédiatement tout l'hydrate sous forme d'une poudre brun rouge, grenue et dense, qui peut être redissoute dans l'eau pure et régénérer ainsi une liqueur rouge, trouble par réflexion, limpide par transmission.

Lorsqu'on précipite, soit par le carbonate de soude, soit par l'acide sulfurique, les solutions d'acétate modifié par la chaleur, on obtient un hydrate rouge brun, exempt d'alcali ou d'acide sulfurique, répondant à la formule Fe^2O^3,HO.

Ces transformations de l'acétate ferrique rappellent celles de l'acétate d'alumine étudiées par M. Walter Crum (Péan de Saint-Gilles).

M. Reinitzer, qui a reproduit les expériences de Péan de Saint-Gilles, a trouvé en outre qu'en présence de l'acétate de chrome violet, les dissolutions d'acétate ferrique ne sont plus précipitées, ni à l'ébullition ni à froid, par les précipitants habituels du fer.

Les solutions d'acétate de peroxyde de fer sont quelquefois employées en pharmacie; on les prépare pour cet usage en saturant de l'acide acétique à 10 degrés Baumé par de l'hydrate de peroxyde de fer précipité.

ACÉTATES BASIQUES DE PEROXYDE DE FER.

1° *Diacétate ferrique.*

Équiv....... $(C^4H^3O^3)^2,Fe^2O^3HO$.

Atom.. ..... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\(HO)^2\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Fe^2}$.

On l'obtient en dissolvant, à la température de 50 degrés, dans 10 parties d'acide acétique à 30 pour 100, l'hydrate ferrique provenant d'une partie de fer et évaporant cette solution, vers 70 degrés, sur des assiettes, puis on achève de la

sécher à 100 degrés. C'est une masse amorphe soluble dans l'alcool et dans l'eau (Oudemans). D'après M. Janssen, le sel, obtenu en dissolvant à saturation de l'hydrate de peroxyde, aurait pour formule : $2(Fe^2O^3),C^4H^3O^3$ et suivant M. Botle, $Fe^2O^3,C^4H^3O^3$. Les expériences de Péan de Saint-Gilles permettent de se rendre compte de pareilles discordances.

2° *Triacétate diferrique.*

Équiv....... $(C^4H^3O^3)^3,2Fe^2O^3,3HO$.

Atom...... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^3\\(HO)^3\end{matrix}\right\}\overset{\text{VI}}{Fe^2}$.

Ce sel existe très probablement, d'après M. Scheurer-Kestner, dans la solution rouge que l'on obtient lorsque l'on traite par l'oxyde d'argent le dichlorotriacétate ferrique ; le liquide évaporé dans le vide devient sirupeux, mais ne donne pas de cristaux, il se décompose promptement, à la température ordinaire, en formant une gelée ocreuse.

3° *Acétate triferrique.*

Équiv....... $C^4H^3O^3,3Fe^2O^3,H^2O^2$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\(HO)^4\end{matrix}\right\}\overset{\text{VI}}{Fe^2},2Fe^2O^3$.

C'est le dépôt ocreux qui se produit lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution d'acétate ferreux neutre. Ce dépôt, lavé et séché au bain-marie, constitue une poudre brun clair (Scheurer-Kestner).

SELS DOUBLES FORMÉS PAR L'ACÉTATE FERRIQUE.

L'acétate ferrique, le formiate, l'azotate, le chlorure ferrique, en s'unissant entre eux dans diverses proportions, donnent une série de composés définis découverts par M. Scheurer-Kestner.

Ces combinaisons s'obtiennent d'une façon générale : 1° en faisant réagir un mélange, en proportions convenables, d'hydrate ferrique et d'acides monoatomiques ou d'hydracides (acides azotique, acétique, chlorhydrique, etc.), pendant quelques jours, à la température de 40 degrés centigrades ; il se produit ainsi des composés, qui peuvent parfois cristalliser, si les dissolutions obtenues ont été suffisamment concentrées à une température de 40 degrés, qu'il ne faut point dépasser sous peine de voir les corps se détruire.

2° En prenant pour point de départ un sel ferreux, en dissolution très concentrée ou même en cristaux, y ajoutant l'acide destiné à entrer en combinaison, puis oxydant par l'acide azotique. Les liqueurs abandonnent ordinairement des cristaux par le refroidissement. Cette méthode est plus rapide que la précédente.

3° On fait agir les sels que l'on veut unir, les uns sur les autres, ou bien on combine un acide avec un sel ferrique basique d'un acide différent du premier. L'hydrate ferrique, nécessaire à ces opérations, peut être préparé en précipitant par l'amoniaque une dissolution, au centième, d'azotate ferrique cristallisé. Ainsi obtenu, il est assez pur après lavage.

La constitution de ces composés doubles demeure fort obscure ; ils contiennent tous de l'eau de cristallisation, que l'instabilité de ces sels ne permet pas de doser directement, comme à l'ordinaire ; de telle sorte que l'on ne sait si une portion de cette eau ne fait point partie nécessaire de leur constitution. Le champ est donc librement ouvert aux hypothèses.

Dans la notation en équivalents on considère ces combinaisons comme des sels doubles, dans lesquels la répartition de la base entre les divers acides, ainsi que celle de l'eau, demeurent arbitraires.

La théorie atomique les fait dériver de l'hydrate de fer hexatomique :

$$(HO)^6 \left\} Fe^2. \right.$$

dans lequel un ou plusieurs oxhydryles sont remplacés par des radicaux d'acides monoatomiques. Ces corps sont, dès lors, comparables aux éthers polyacides des alcools polyatomiques.

Quoi qu'il en soit, voici les formules brutes de ces nombreux composés, ainsi que leurs formules dites rationnelles ; un certain nombre de ces sels doubles sont basiques, en effet le sesquioxyde de fer n'y est pas toujours complètement saturé par la somme des acides qui lui sont combinés.

COMBINAISONS DE L'ACÉTATE FERRIQUE AVEC L'AZOTATE OU LE FORMIATE FERRIQUE.

1° *Diacétoazotate ferrique, ou en atomes tétracétodiazotate ferrique.*

Équiv....... $Fe^2O^3(AzO^5\,2\,C^4H^3O^3) + 3\,H^2O^2$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ (AzO^3)^2\end{matrix}\right\} \overset{VI}{Fe^2} + 6\,H^2O$.

On l'obtient par divers procédés (Scheurer-Kestner) :

A. On porte à 80 degrés, dans une capsule très spacieuse, une dissolution d'acétate ferreux (densité : 1,250) additionnée d'acide acétique, puis on y verse, goutte à goutte, de l'acide azotique ordinaire, non fumant. Une réaction très vive a lieu, surtout vers la fin, et le sel se dépose par le refroidissement en fines aiguilles rouges de sang ; on peut le purifier par une cristallisation dans l'eau bouillante. C'est le meilleur procédé.

B. Le même sel peut être obtenu en mélangeant de l'acide acétique et de l'azotate ferrique tribasique. La combinaison est lente et dure plusieurs jours.

On s'assure qu'elle est complètement effectuée en versant de l'acide nitrique dans une prise d'essai de ce mélange, qui ne doit pas donner alors de précipité, l'acide nitrique jouissant de la propriété de précipiter l'azotate tribasique de fer, s'il en existait encore à l'état de liberté.

La cristallisation est moins belle que par la précédente méthode.

C. On produit encore les mêmes cristaux, en dissolvant 1 molécule d'hydrate ferrique dans un mélange composé de 2 molécules d'acide azotique, et de 4 molécules d'acide acétique ; ou en faisant réagir 2 molécules d'acétate ferrique sur 1 molécule d'azotate ferrique. On évapore dans le vide.

Le diacétoazotate ferrique cristallise en petits prismes, probablement rhomboïdaux droits, qui peuvent atteindre 1 centimètre de longueur; il est déliquescent, son odeur rappelle à la fois l'acide acétique et les vapeurs nitreuses, la plus petite élévation de température le décompose ; il est fort soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Pour le purifier, on le lave avec un peu d'alcool absolu et d'éther, il est insoluble dans ce dernier, on le sèche dans le vide.

2° *Acétodiazotate ferrique, ou en atomes diacétotétrazotate ferrique.*

Équiv....... $Fe^2O^3(2\,AzO^5, C^4H^3O^3) + 4\,H^2O^2$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2 \\ (AzO^3)^4\end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{Fe^2} + 8\,H^2O$.

Pour l'obtenir :

A. On ajoute un excès d'acide acétique concentré à une dissolution d'azotate sesquibasique de fer, d'une densité de 1,250. On fait évaporer le liquide filtré, dans le vide, et il s'y forme une belle cristallisation, composée de petits prismes rhomboïdaux obliques, souvent accolés en croix. On les lave avec un peu d'alcool et d'éther.

B. On peut préparer le même corps en mêlant de l'hydrate de peroxyde de fer, de l'acide acétique et de l'acide azotique, ou bien en faisant réagir 2 molécules d'azotate ferrique sur 1 molécule d'acétate ferrique neutre.

3° *Triacétoazotate ferrique.*

Équiv.... $2\,Fe^2O^3, AzO^5, 3\,C^4H^3O^3 + 3\,H^2O^2$,

ou...... $Fe^2O^3AzO^5, Fe^2O^3, 3\,C^4H^3O^3 + 3\,H^2O^2$,

ou tout autre arrangement également arbitraire.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^3 \\ AzO^3 \\ (HO)^2\end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{Fe^2} + 2\,H^2O$.

Lorsqu'on fait un mélange de 2 molécules d'hydrate ferrique, de 3 molécules d'acide acétique et de 1 d'acide azotique, et qu'on laisse reposer pendant

trois jours, à une chaleur de 30 à 32 degrés centigrades, on obtient une liqueur brune; évaporée dans le vide, elle fournit des cristaux d'une couleur rouge foncé, rappelant celle du ferricyanure, et qui tapissent le fond de la capsule.

Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, aplatis, fort solubles dans l'eau et en toute proportion dans l'alcool, insolubles dans l'éther, très facilement décomposables par la chaleur ou l'eau bouillante en oxyde de fer et acides acétique et azotique qui se dégagent. Séchés, dans le vide, ils offrent la composition indiquée plus haut.

4° *Triacétodiazotate ferrique.*

Équiv.... $2Fe^2O^3, 2AzO^5, 3C^4H^3O^3 + 17HO$,
ou...... $Fe^2O^3 2AzO^5, Fe^2O^3 3C^4H^3O^3 + 17HO$,

ou tout autre arrangement arbitraire.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^3 \\ (AzO^3)^2 \\ HO\end{matrix}\right\} \overset{vi}{Fe^2} + 8H^2O.$

A. On l'obtient, en traitant 1 molécule de dichlorotriacétate ferrique (voy. plus bas), par 2 molécules d'azotate d'argent. La liqueur séparée du précipité, étant évaporée dans le vide, fournit des cristaux rhomboïdaux de ce corps presque noirs, solubles dans l'alcool.

B. Se produit encore en mêlant des quantités convenables d'hydrate ferrique, d'acide acétique et d'acide azotique. Évaporer dans le vide à consistance sirupeuse.

5° *Tétracétoazotate ferrique.*

Équiv... $2Fe^2O^3, AzO^5, 4C^4H^3O^3 + 9HO$,
ou..... $Fe^2O^3AzO^5C^4H^3O^3, Fe^2O^3 3C^4H^3O^3 + 9HO$,

ou tout autre arrangement arbitraire.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ AzO^3 \\ HO\end{matrix}\right\} \overset{vi}{Fe^2} + 4H^2O.$

Pour le préparer, on soumet pendant plusieurs jours, à une température de 35 à 40 degrés, un mélange composé de 1 molécule d'hydrate ferrique, 4 molécules d'acide acétique et 1 d'acide azotique. La liqueur concentrée dans le vide fournit des prismes rhomboïdaux droits, rouge brun, durs et brillants, qui, séchés, offrent la composition précitée.

Il peut encore être obtenu, en faisant réagir 1 molécule d'acétate ferrique sur 1 molécule d'azotate ferrique tribasique et 1 molécule d'acide acétique.

Le tétracétoazotate ferrique est moins déliquescent que les autres sels doubles, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et se détruit très facilement dès qu'on le chauffe légèrement, ou si on le fait bouillir avec de l'eau.

6° *Diformiodiacétoazotate ferrique.*

Équiv... $2Fe^2O^3, AzO^5, 2C^2HO^3, 2C^4H^3O^3 + 11HO$,
ou...... $Fe^2O^3, AzO^5C^2HO^3, Fe^2O^3C^2HO^3 2C^4H^3O^3 + 11HO$,

ou tout autre arrangement arbitraire.

$$\text{Atom} \ldots\ldots \left.\begin{matrix}(CHO^2)^2\\(C^2H^3O^2)^2\\AzO^3\\HO\end{matrix}\right\} \overset{\text{vi}}{Fe^2} + 5H^2O.$$

On le prépare en oxydant, par l'acide azotique, un mélange de quantités équivalentes de formiate et d'acétate ferreux; les deux sels mélangés sont chauffés au bain-marie et l'on y verse, goutte à goutte, de l'acide azotique de 1,38 de densité; l'oxydation se fait très régulièrement sans décomposition ni précipitation d'oxyde ferrique; la quantité de ce dernier, qui peut se produire accidentellement par suite d'un trop grand échauffement de la liqueur, est négligeable.

L'oxydation étant terminée, on a un liquide d'un beau rouge, qui ne peut être concentré que dans le vide, car l'évaporation à 50 degrés, ou même l'action de la lumière peut l'altérer; la liqueur devenue très épaisse se prend en une masse rouge, cristalline, très déliquescente. Le liquide peut rester quelque temps sursaturé et, d'autre part, si l'on pousse trop loin l'évaporation, il se décompose en formant une gelée ocreuse.

Le sel cristallisé, desséché sur l'acide sulfurique, perd 3 molécules d'eau.

Tous les corps que nous venons d'examiner se détruisent dans leur ébullition avec l'eau, les acides acétique et azotique se dégagent, et il se précipite de l'oxyde de fer pur, exempt d'acides. La décomposition de ces sels doubles par l'eau bouillante, est donc tout autre que celle des azotates de fer qui abandonnent, au lieu d'oxyde, des sels basiques.

COMBINAISONS D'ACÉTATE ET DE CHLORURE FERRIQUE OU ACÉTOCHLORHYDRINES FERRIQUES.

1° *Dichloro-triacétate ferrique.*

Équiv... $2Fe^2O^3, 2HCl, 3C^4H^3O^3 + 5HO$,
ou...... $3[Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3] 2Fe^2Cl^3, Fe^2O^3 + 21HO$,

ou tout autre arrangement.

$$\text{Atom} \ldots\ldots \left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^3\\Cl^2\\HO\end{matrix}\right\} \overset{\text{vi}}{Fe^2} + 3H^2O.$$

Cette formule est de M. Schiff, celle de M. Scheurer-Kestner était différente.

A. Un mélange composé de 1 molécule d'hydrate ferrique, de 2 molécule d'acide acétique et de 1 d'acide chlorhydrique, abandonné pendant deux à trois

jours à 40 degrés, forme un liquide rouge jaunâtre qui, évaporé dans le vide, fournit des cristaux microscopiques.

B. On l'obtient, en cristaux mieux définis, en dissolvant le chlorure ferreux cristallisé dans une quantité convenable d'acide acétique, on chauffe à 80 degrés et l'on ajoute lentement de l'acide azotique, la réaction est très vive, la dissolution concentrée abandonne de petits prismes rhomboïdaux, l'eau mère donne spontanément des cristaux du même corps, volumineux, très durs, noirs par réflexion, rouges par transmission. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

2° *Dichlorotetracétate ferrique.*

Équiv... $2Fe^2O^3, 2HCl, 3C^4H^3O^3 + 2H^2O^2$,
ou...... $4[Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3]2Fe^2Cl^3 + 9H^2O^2$,

ou tout autre arrangement.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ Cl^2\end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{Fe^2} + 3H^2O.$

On obtient ce corps, en dissolvant 1 molécule d'hydrate ferrique dans un mélange formé de 2 molécules d'acide chlorhydrique et de 4 d'acide acétique. La liqueur évaporée sur l'acide sulfurique fournit une cristallisation d'un sel rouge jaune, qui se dessèche à l'air sans perdre d'eau.

On peut aussi le préparer en oxydant, par l'acide azotique, du chlorure ferreux dissous dans l'acide acétique très concentré, le sel cristallise par refroidissement.

Ce corps, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, se décompose très facilement en acide acétique et en dichlorotriacétate ferrique. Aussi voit-on ce dernier cristalliser souvent dans les dissolutions qui ont été portées à l'ébullition ou évaporées au bain-marie.

Le dichlorotétracétate ferrique, traité par l'azotate d'argent, donne du tétracétodiazotate ferrique.

ACÉTATE DE NICKEL.

$C^4H^3NiO^4 + 2H^2O^2$.
$(C^2H^3O^2)^2Ni + 4H^2O$.

Cristaux monocliniques, vert-pomme, légèrement efflorescents, solubles dans 6 parties d'eau, insolubles dans l'alcool (Rammelsberg, Schabus, Tupputi).

Chauffés avec de l'eau en vase clos, à 175 degrés, ils se décomposent partiellement en acide acétique et en hydrate vert de nickel (Riban).

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE COBALT.

$$C^4H^3CoO^4 + 2H^2O^2.$$
$$(C^2H^3O^2)^2Co + 4H^2O.$$

On obtient l'acétate neutre en dissolvant l'oxyde ou le carbonate de cobalt dans l'acide acétique. Ce sont des cristaux monocliniques, de couleur violette, déliquescents; leur solution rouge et qui, par la chaleur et la concentration, devient bleue, peut servir d'encre sympathique (Wenzel, Rammelsberg).

Leur dissolution aqueuse chauffée en vase clos, à 175 degrés, donne de l'acide acétique et de l'oxyde rose de cobalt (Riban).

Le sesquioxyde Co^2O^3 et l'oxyde salin Co^3O^4 se dissolvent également dans l'acide acétique et fournissent une solution brune qui, à la lumière et sous l'influence des acides minéraux forts, se transforme en sel de protoxyde (Winckelblech). On prétend que ces dissolutions brunes supportent l'ébullition sans se décomposer.

ACÉTATES DE CHROME.

Acétate de protoxyde de chrome.

Équiv....... $C^4H^3O^3,CrO + HO.$
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cr + H^2O.$

Péligot le prépare en mêlant, dans le rapport des équivalents, des solution assez étendues de protochlorure de chrome et d'acétate de soude. On voit naître rapidement, dans la liqueur rouge violacé résultant de leur mélange, de petits cristaux rouges, brillants, qui se précipitent rapidement au fond du vase. Cette opération devra être effectuée à l'abri de l'air, on lave avec de l'eau privée d'air par l'ébullition et l'on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Lœwel l'obtient en versant dans une dissolution d'acétate de soude le liquide bleu (mélange de protochlorure de chrome et de chlorure de zinc), que l'on obtient par l'action du zinc sur l'alun de chrome, ou sur les solutions de sesquichlorure de chrome.

L'acétate de chrome est en petits cristaux rouges, brillants, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool; l'eau chaude le dissout mieux; la dissolution s'oxyde très rapidement à l'air en prenant la couleur violette des sels de sesquioxyde.

A l'état humide, le sel absorbe l'oxygène, avec une telle avidité qu'il s'échauffe considérablement et subit, en peu d'instants, une véritable combustion; même à l'état sec, il ne peut être conservé que dans un gaz inerte.

ACÉTATES CHROMIQUES.

1° *Acétate neutre de sesquioxyde de chrome.*

Équiv....... $(C^4H^3O^3)^3,Cr^2O^3 + H^2O^2$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^6,Cr^2 + 2H^2O$.

Schiff l'obtient en dissolvant l'hydrate chromique dans l'acide acétique; le sel cristallin, ressemblant au vert-de-gris, se dépose par l'évaporation. On doit le sécher à 60 ou 70 degrés, température à laquelle il ne perd pas son eau de cristallisation; un peu au-dessus de 100 degrés il abandonne de l'acide acétique.

Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse est verte par réflexion, rouge par transmission; l'ébullition ne la décompose pas, elle n'est pas troublée par l'eau de chaux, mais l'ammoniaque y détermine un précipité soluble dans un excès du précipitant.

Reinitzer prépare l'acétate chromique pur, exempt de toute trace de corps étrangers qui accompagnent d'ordinaire l'hydrate de chrome, en traitant le sulfate neutre de chrome, dérivé de l'acide chromique, par un léger excès d'acétate neutre de plomb; après plusieurs jours on sépare le sulfate de plomb et l'on élimine les dernières traces de ce métal par l'hydrogène sulfuré, qui sera chassé à son tour par un courant de gaz carbonique.

La solution évaporée dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de la potasse caustique, laisse l'acétate de chrome sous forme d'une masse amorphe, cassante, à éclat vitreux, d'un violet noir et transparente vue en couche mince. En poudre, il est gris violacé.

Il se dissout dans l'eau sans résidu avec une couleur violet pourpré. Par l'ébullition on passe à la modification verte, que l'on peut obtenir, en évaporant au bain-marie, sous la forme d'une masse cassante, vert-émeraude, qui se dissout dans l'eau en lui communiquant cette couleur.

L'acétate de chrome, contrairement à ce qui a lieu pour les acétates de fer ou d'alumine, résiste assez bien à l'action de la chaleur; on peut le chauffer, en effet, pendant plusieurs heures à 230 degrés, sans qu'il cesse d'être soluble dans l'eau, quoique plus lentement.

Telles sont les propriétés de l'acétate chromique pur; mais, si l'on fait bouillir la dissolution de la modification verte avec un excès d'acétate, de borate ou de bicarbonate de soude, et surtout du premier de ces sels, elle passe au violet pourpré et donne, après dialyse et évaporation au bain-marie, un résidu de sel violet.

Les solutions, ainsi bouillies avec ces sels, ne précipitent pas à froid par les alcalis caustiques, l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque, les carbonates alcalins, le phosphate de soude, la baryte caustique ou carbonatée. On pourrait croire que ce phénomène tient à la formation de sels doubles, mais il n'en est rien, d'après M. Reinitzer, l'acétate chromique *pur*, violet, présentant la même

indifférence envers ces réactifs. C'est donc une propriété intrinsèque de cet acétate.

Il y a plus, l'acétate chromique violet communique aux acétates de fer ou d'alumine sa passivité à l'égard des agents précipitants, de telle sorte que la méthode de précipitation du fer ou de l'alumine, préconisée en analyse, sous forme d'acétates basiques, est complètement en défaut, en présence des sels violets de chrome. L'acétate vert laisse, au contraire, la précipitation du fer ou de l'alumine s'effectuer.

L'acétate chromique dissout des quantités sensibles de sulfate de plomb.

ACÉTATES BASIQUES DE CHROME.

Équiv....... $2Cr^2O^3, 4C^4H^3O^3, H^2O^2$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ (HO)^2\end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{Cr^2}$.

Dans la dernière formule, on le considère comme dérivé de l'hydrate normal de chrome hexatomique.

Ce sel se produit, d'après M. H. Schiff, lorsque l'on fait chauffer la solution d'acétate neutre chromique avec un excès d'hydrate de sesquioxyde de chrome; la liqueur devient plus foncée, la réaction acide disparaît et le sel se dépose, par l'évaporation, sous forme d'une poudre verte, non cristalline, soluble dans l'eau.

M. Ordway paraît avoir obtenu un acétate tribasique rouge, mais M. H. Schiff n'a pas réussi à le produire même après une digestion de dix jours de l'acétate neutre avec l'hydrate chromique.

SELS DOUBLES FORMÉS PAR L'ACÉTATE DE CHROME.

Acétodichlorure de chrome ou en atomes diacétotétrachlorure de chrome.

Équiv....... $Cr^2O^3, C^4H^3O^3, 2Cr^2Cl^3 + 3H^2O^2$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2 \\ Cl^4\end{matrix}\right\} \overset{\text{VI}}{Cr^2} + 4H^2O$.

On le prépare en dissolvant le tétrachlorure basique de chrome dans l'acide acétique concentré, il se dégage de la chaleur. Le sel séché à 100 degrés contient encore de l'eau; au delà de cette température il commence à dégager des vapeurs d'acide acétique. Le nitrate d'argent ne précipite sa dissolution que très lentement à froid; chauffée avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide acétique (Schiff).

Acétodisulfate de chrome ou diacétodisulfate de chrome.

Équiv....... $Cr^2O^3, 2SO^3, C^4H^3O^3$.
Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2 \\ (SO^4)^2\end{matrix}\right\} \overset{vi}{Cr^2}$.

Obtenu par la dissolution du sulfate basique de chrome dans l'acide acétique. Sel cristallin, exempt d'eau à 100 degrés, et perdant de l'acide acétique au-dessus de cette température (Schiff).

Diacétonitrate de chrome ou tétracétodinitrate de chrome.

Équiv....... $Cr^2O^3, AzO^5, 2C^4H^3O^3 + 3H^2O^2$.
Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ (AzO^3)^2\end{matrix}\right\} \overset{vi}{Cr^2} + 6H^2O$.

Obtenu en mêlant les quantités de substances correspondantes à la formule et évaporant dans le vide (Scheurer-Kestner, *Communication*, voy. aux *Compt. rend.*, t. LXVI, p. 814).

Tétracétonitrate de chrome.

Équiv....... $2Cr^2O^3, AzO^5 4C^4H^3O^3 + 3HO$.
Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4 \\ AzO^3 \\ HO\end{matrix}\right\} Cr^2 + H^2O$.

M. Schützenberger le prépare en mêlant 4 à 5 équivalents d'acétate neutre de chrome et 1 équivalent d'azotate neutre, puis concentrant à l'ébullition. Sel cristallisé en feuillets verts ou en grains, soluble dans l'acide acétique chaud. Séché à 110 degrés il offre la composition ci-dessus.

Pentacétonitrate de chrome.

Équiv....... $2Cr^2O^3, AzO^5, 5C^4H^3O^3 + 2H^2O^2$.
Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^5 \\ AzO^3\end{matrix}\right\} \overset{vi}{Cr^2} + 2H^2O^2$.

Le sel précédent dissous dans l'acide acétique cristallisable chaud donne, par refroidissement, le pentacétonitrate en beaux feuillets verts qui, desséchés dans le vide ou à 100 degrés, présentent la composition ci-dessus. Chauffé vers 200 degrés, il dégage de l'eau et de l'acide acétique; au-dessus de cette température on voit apparaître des vapeurs nitreuses et en même temps la masse pulvérulente prend une couleur jaune brun, elle est encore soluble dans l'eau, et les réactifs y décèlent la présence de l'acide chromique.

A 350 degrés, dans la vapeur de mercure, il se produit une réaction vive

accompagnée de dégagement gazeux, tout l'azote a disparu et il reste une poudre verte, pyrophorique à chaud, ayant pour formule :

$$\text{Équiv.......} \quad (Cr^2O^3)^2(C^4H^3O^3)^3,HO.$$

$$\text{Atom.......} \quad \left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^3 \\ HO \\ O\end{matrix}\right\} \overset{VI}{Cr^2}.$$

Vers 400 degrés la masse perd encore de l'acide acétique et à la température de l'ébullition du soufre il ne reste plus que de l'oxyde de chrome anhydre, mêlé de charbon (P. Schützenberger).

Acétochromate de chrome acide.

$$\text{Équiv.......} \quad 2Cr^2O^3, 2CrO^3, 5C^4H^3O^3 + 4H^2O^2.$$

$$\text{Atom.......} \quad Cr^2O^7, 2[Cr^2(C^2H^3O^2)^5] + 8H^2O.$$

Ce sel acide se forme, suivant M. Etard, lorsque l'acide acétique est soumis à l'action de l'acide chlorochromique, en vase clos à 100 degrés, dans les proportions de 150 d'acide acétique pur pour 50 d'acide chlorochromique.

Il cristallise facilement, sa couleur est vert foncé par réflexion, vert jaunâtre par transmission. Non desséché, il offre la composition indiquée plus haut, mais il perd à 100 degrés 13,7 pour 100 d'eau.

Les dissolutions du sel pur sont vertes et acides ; elles contiennent le chrome sous deux états acide et basique ; en effet, elles donnent avec l'azotate d'argent du bichromate d'argent et du pentacétonitrate de chrome.

ACÉTATES D'URANE.

Acétate uraneux.

Il ne paraît pas connu à l'état de pureté ; on l'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'hydrate uraneux dans l'acide acétique. C'est une masse d'un vert foncé, composée de fines aiguilles groupées en mamelons. Il est souillé de beaucoup d'acétate uranique (Rammelsberg).

Acétate uranique.

On le prépare en calcinant le nitrate d'urane jusqu'à commencement de réduction ; la masse rouge jaunâtre ainsi obtenue est traitée à chaud par l'acide acétique, elle abandonne de très beaux cristaux d'acétate d'urane beaucoup moins solubles que l'azotate, de telle sorte que ce dernier resterait dans les eaux mères s'il y en avait d'indécomposé.

L'acétate uranique cristallise avec des proportions d'eau différentes, suivant la température et le degré d'acidité du milieu.

Cristallisé au-dessus de 10 degrés et en solution très acide, il forme de beaux

prismes rhomboïdaux obliques, jaunes, transparents, contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd complètement à 275 degrés :

$$C^4H^3(U^2O^2)O^4 + H^2O^2.$$

L'eau bouillante le décompose en donnant un dépôt d'hydrate uranique, mais la solution surnageante fournit de nouveau le même acétate.

Les dissolutions un peu étendues d'acétate d'urane laissent déposer, à une température inférieure à 10 degrés centigrades, un autre acétate uranique cristallisé en octaèdres, dont le sommet est tronqué. Il contient 3 équivalents d'eau de cristallisation :

$$C^4H^3(U^2O^2)O^4 + 3HO.$$

Il abandonne le premier équivalent d'eau à 100 degrés et les deux autres à 275 degrés, température à laquelle il ne perd point d'acide acétique.

La couleur des acétates uraniques, privés de leur eau de cristallisation, est rougeâtre (Péligot, Wertheim).

L'acétate d'urane est phosphorescent (E. Becquerel).

Ses dissolutions à 5 pour 100, chauffées en vase clos, à 175 degrés, se décomposent en acide acétique et hydrate d'uranium cristallisé $U^2O^3,2HO$, appartenant au système hexagonal (Riban).

Pincus l'a proposé pour le dosage volumétrique de l'acide phosphorique.

SELS DOUBLES FORMÉS PAR L'ACÉTATE D'URANE.

Ils sont fort nombreux, ils ont été surtout étudiés par Wertheim, Rammelsberg, Weselsky. On les obtient en ajoutant d'abord à la solution de l'acétate d'urane des carbonates solubles, jusqu'à apparition d'un précipité d'uranate de la base dont on fait usage, puis on redissout le précipité par l'addition d'une petite quantité d'acide acétique, la liqueur limpide donne, à mesure qu'elle se refroidit, des cristaux de sel double bien déterminables. Un léger excès d'acide acétique ou d'acétate paraît favorable à la cristallisation.

On peut encore préparer très facilement les sels doubles, en faisant bouillir une solution d'azotate d'urane avec les carbonates jusqu'à précipitation totale de l'oxyde uranique à l'état d'uranate ; comme celui-ci est un composé défini, il suffit de le redissoudre dans l'acide acétique, les métaux se trouveront, dès lors, en solution dans les rapports atomiques nécessaires à la formation du sel (Wertheim).

Weselsky les produit encore en mélangeant équivalents égaux des acétates simples, et en faisant cristalliser, plusieurs fois, dans une liqueur acidulée par l'acide acétique. A l'exception des acétates doubles d'urane et de cadmium, d'urane et d'argent, qui sont formés d'équivalents égaux des deux sels, tous les autres acétates doubles répondent à la formule générale :

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4],C^4H^3MO^4 + nHO.$$

ACÉTATE DOUBLE D'URANE ET DE POTASSE.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4],C^4H^3KO^4 + 2HO.$$

Beaux prismes jaunes, appartenant au système tétragonal, isomorphes avec le sel d'argent correspondant, ils perdent leur transparence avec le temps. L'eau froide dissout ce sel facilement; par l'ébullition, on obtient un dépôt d'uranate de potasse. L'acétate d'urane et de potasse perd son eau à 275 degrés; par la calcination, il se transforme en uranate de potasse rouge orangé (Wertheim).

Acétate d'urane et de soude.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4],C^4H^3NaO^4.$$

Ce sel, déjà obtenu par Duflos, ne contient pas d'eau de cristallisation, et cristallise en tétraèdres réguliers; les angles sont tronqués et offrent les faces du dodécaèdre rhomboïdal (Wertheim).

A l'état solide, il dévie le plan de polarisation de la lumière de 4 degrés sous une épaisseur de $2^{mm},256$ (Marbach).

Il est phosphorescent (E. Becquerel).

Acétate d'urane et d'ammoniaque.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4],C^4H^3(NH^4)O^4 + 3H^2O^2.$$

La solution de ce sel, évaporée en consistance sirupeuse, fournit des aiguilles jaunes, minces et soyeuses qui sont très solubles. Elle n'est pas décomposée par l'ébullition. Pendant la préparation, on doit avoir soin que l'acétate d'ammoniaque soit en excès; sinon, on est obligé d'ajouter de temps en temps de l'ammoniaque à la liqueur durant l'évaporation (Wertheim).

Acétate d'urane et de baryte.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3BaO^4 + 3H^2O^2.$$

Paillettes jaunes et soyeuses, très solubles. Il perd son eau à 275 degrés et laisse, par la calcination, un résidu brunâtre d'uranate de baryte (Wertheim).

Acétate d'urane et de chaux.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3BaO^4 + 4H^2O^2.$$

Obtenu en mêlant, dans les rapports voulus, les solutions des deux sels composants et acidifiant par l'acide acétique. Cristaux jaune de soufre, appartenant au système rhomboïdal droit, inaltérables à l'air. Ils perdent leur eau à 200 degrés (Weselsky).

Acétate d'urane et de strontiane.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3SrO^4 + 3H^2O^2.$$

Préparé comme le précédent; cristaux jaunes, quadratiques, avec faces hémiédriques (Weselsky).

Acétate d'urane et de magnésie.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3MgO^4 + nHO.$$

Ce sel peut cristalliser avec des proportions d'eau différentes. Wertheim l'a obtenu, en beaux prismes rectangulaires jaunes, terminés par les faces de l'octaèdre et contenant 8 équivalents d'eau, en abandonnant sa dissolution chaude au refroidissement, ou mieux à l'évaporation spontanée.

M. Waselsky l'a obtenu avec 12 équivalents d'eau; il est alors efflorescent. Placé sur l'acide sulfurique, il donne le sel à 6 équivalents d'eau décrit par Rammelsberg.

L'acétate d'urane et de magnésie, soumis à la calcination, laisse pour résidu de l'uranate de magnésie jaune brunâtre.

Acétate d'urane et de manganèse.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3MnO^4 + 6H^2O^2.$$

Cristaux efflorescents, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit (Weselsky).

Acétate d'urane et de zinc.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3ZnO^4 + nHO.$$

Wertheim le décrit comme formant des cristaux jaune clair et contenant 3 équivalents d'eau, qu'il perd à 250 degrés. Calciné, il donne un mélange d'uranate de zinc et d'oxyde uranoso-uranique, la baryte produit dans ses dissolutions un précipité d'uranate de zinc pur.

D'après Weselsky, l'acétate d'urane et de zinc contient 7 équivalents d'eau et cristallise dans le type du prisme rhomboïdal droit.

Acétate d'urane et de nickel.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3NiO^4 + 7HO.$$

Cristaux du type rhomboïdal droit, inaltérables à l'air; il ne perd complètement son eau qu'à partir de 180 degrés (Weselsky).

Acétate d'urane et de cobalt.

$$2[C^4H^3(U^2O^3)O^4]C^4H^3CoO^4 + 7HO.$$

Cristaux brun verdâtre, isomorphes avec ceux du sel précédent (Weselsky, Grailich).

D'après Rammelsberg, ce sel jaune brun ne contient que 6 équivalents d'eau de cristallisation, qu'il perd presque entièrement, à 130 degrés, en devenant violet.

Acétate d'urane et de cadmium.

$$C^4H^3(U^2O^2)O^4,C^4H^3CdO^4 + 5HO.$$

Isomorphe avec le sel de magnésie, quoique sa composition soit différente et comparable à celle du sel de plomb de Wertheim.

Il est dichroïque comme le sel de magnésie (Weselsky).

Acétate d'urane et de plomb.

$$C^4H^3(U^2O^2)O^4,C^4H^3PbO^4 + 3H^2O^2.$$

Comme le sel de cadmium, il diffère des autres acétates doubles en ce qu'il est formé par l'union de molécules égales des deux acétates simples.

Wertheim l'obtient, en groupes d'aiguilles d'un jaune très clair, en concentrant une dissolution acidulée d'acétate d'urane et d'acétate de plomb à parties égales ou avec excès d'acétate d'urane.

Les cristaux perdent leur eau de cristallisation à 275 degrés et donnent, par la calcination, un uranate de plomb brun.

Acétate d'urane et de cuivre.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3CuO^4 + 2H^2O^2.$$

Cristaux rhomboédriques verts, transparents et brillants, se déposant d'une solution des deux acétates (Rammelsberg).

Acétate d'urane et d'argent.

$$2[C^4H^3(U^2O^2)O^4]C^4H^3AgO^4 + H^2O^2.$$

Ce sel est d'une couleur verdâtre; il cristallise sous la forme de beaux prismes rectangulaires, avec les faces de l'octaèdre à base carrée, qui perdent bientôt leur transparence. Il se dissout aisément dans l'eau froide sans décomposition; mais l'eau bouillante le détruit et il se dépose de l'uranate d'argent rouge; le

même phénomène se produit dans la préparation du sel, si le liquide n'est pas suffisamment acidulé.

Il ne perd son eau qu'à 275 degrés en devenant brun ; à la calcination, il laisse de l'uranate brun d'argent, mêlé à une trace de charbon.

ACÉTATES D'ALUMINE.

Acétate neutre d'alumine.

Équiv....... $Al^2O^3, 3\,C^4H^3O^3$.

Atom....... $(C^2H^3O^2)^6 \left\} \begin{matrix} \text{VI} \\ Al^2. \end{matrix} \right.$

On ne l'a obtenu qu'en solution ; on le prépare en décomposant, à froid, une dissolution de sulfate d'alumine par l'acétate de plomb ; on élimine, par l'hydrogène sulfuré, une certaine quantité de plomb resté dans la liqueur.

On le prépare encore en dissolvant, à froid, l'hydrate d'alumine dans l'acide acétique concentré.

L'industrie des toiles peintes le produit, à l'état impur, en traitant l'alun par l'acétate de plomb.

Les dissolutions d'acétate d'alumine ont une saveur astringente ; évaporées à la température ordinaire, elles ne donnent jamais que des sels basiques.

D'après Gay-Lussac, à l'état de pureté, elles peuvent être chauffées à 100 degrés sans se troubler ; mais, additionnées d'une petite quantité d'un sel étranger, sulfate de potasse, de soude, d'ammoniaque, de magnésie, chlorure de sodium, elles se troublent et donnent un abondant précipité d'alumine qui se redissout par le refroidissement de la liqueur. Les chlorures de baryum ou de calcium ne produisent pas cet effet.

D'après Walter Crum, dans le cas du sulfate de potasse, le précipité serait formé par un sulfate d'alumine basique $2\,Al^2O^3, SO^3 + 10\,HO$, mais Gay-Lussac dit, expressément, qu'il n'y a point trouvé d'acide sulfurique.

La décomposition de l'acétate d'alumine à l'ébullition, en présence de sels étrangers, est utilisée en analyse ; mais il faut observer que l'acétate d'alumine, additionné d'acétate chromique vert ou violet, ne précipite pas à l'ébullition, ni à froid, par les réactifs qui, d'ordinaire, décomposent ce corps (Reinitzer).

Le sulfate de plomb se dissout très sensiblement dans les dissolutions d'acétate d'alumine, une certaine quantité de sulfate alcalin empêche cette dissolution. L'industrie doit profiter de cette circonstance pour préparer l'acétate d'alumine exempt de plomb (Lenssen).

L'acétate d'alumine est employé dans la teinture et l'impression des tissus. Balard l'a proposé pour imperméabiliser les étoffes. Pour cela, on dissout 60 parties d'acétate neutre de plomb dans 1000 parties d'eau et 48 parties de sulfate d'alumine également dans 1000 parties d'eau. On mêle les deux solutions et, après avoir éliminé le sulfate de plomb par décantation, on plonge le tissu pendant un quart d'heure dans le liquide ; puis on le laisse égoutter et sécher, sans essorage.

Acétates basiques d'alumine.

1° D'après Walter Crum, lorsqu'on prépare, à l'aide de solutions concentrées de sulfate d'alumine et d'acétate de plomb, une dissolution d'acétate d'alumine, celle-ci, abandonnée à elle-même à une température de 15 à 20 degrés, laisse déposer, au bout de quelques jours, des croûtes blanches, dures, porcelainées, d'un sel basique renfermant :

$$Al^2O^3, 2C^4H^3O^3 + 5HO.$$

2° Selon Tissier, lorsqu'on dissout de l'alumine gélatineuse dans de l'acide acétique, de manière à obtenir une liqueur marquant 8 à 9 degrés Baumé, que l'on abandonne à elle-même dans un flacon bouché, il s'y forme un précipité blanc d'un sel basique :

$$Al^2O^3 2C^4H^3O^3 + 3H^2O^2,$$

différant du précédent par la quantité d'eau de cristallisation ; le liquide ne retient que de l'acide acétique et des traces d'alumine ; ce sel est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides étendus, il se dissout avec facilité dans les alcalis caustiques.

3° Lorsqu'on chauffe une dissolution concentrée d'acétate d'alumine, elle se trouble et il se dépose un acétate basique ne renfermant que 2 équivalents d'eau de cristallisation :

$$Al^2O^3, 2C^4H^3O^3 + 2H^2O^2.$$

La température influe sur la rapidité de la précipitation ; ainsi à 38 degrés, elle n'a lieu qu'au bout de quelques jours, à 71 degrés tout le sel est précipité en deux ou trois heures, à l'ébullition en moins de temps.

Ce sel basique est dense, il a une apparence brillante et cristalline, il est très peu soluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et même dans l'acide acétique (Walter Crum).

4° Quoiqu'une dissolution d'acétate d'alumine ait une grande tendance à déposer un sel insoluble, on peut cependant, en l'évaporant avec précaution, à 38 degrés, dans des vases très plats, la réduire en une masse sèche, de sel basique :

$$Al^2O^3 2C^4H^3O^3 + 2H^2O^2,$$

qui se présente en lamelles offrant l'aspect de la gomme quand on les humecte ; il est soluble dans l'eau.

Une solution aqueuse au 200ᵉ de ce biacétate, chauffée en vase clos, dans un bain d'eau bouillante, pendant dix jours environ, perd sa saveur astringente

et prend celle de l'acide acétique. Les éléments constitutifs du sel sont alors séparés et la liqueur renferme de l'alumine colloïdale soluble, $Al^2O^3 2 HO$, et de l'acide acétique libre. On peut éliminer ce dernier, en faisant bouillir la liqueur et remplaçant l'eau qui s'évapore, de telle sorte que le liquide soit assez étendu pour ne contenir que 1/400ᵉ d'alumine. La solution d'alumine ainsi obtenue se prend en gelée par l'addition d'une trace d'acide ou d'alcali.

Les dissolutions d'acétate d'alumine modifiées par la chaleur n'agissent plus comme mordant.

Les biacétates d'alumine insolubles se transforment en biacétates solubles, lorsqu'on les fait digérer avec une grande quantité d'eau (Walter Crum).

ACÉTATE DE GALLIUM.

Ne paraît pas connu à l'état libre.

Les solutions d'un sel de gallium, additionnées d'acétate de soude ou d'ammoniaque en excès, se troublent et déposent de l'oxyde par l'ébullition, mais une certaine quantité de gallium peut rester en dissolution.

ACÉTATES DE CÉRIUM.

Acétate céreux.

Équiv....... $Ce^2O^3, 3\,C^4H^3O^3 + 3\,HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^6Ce^2 + 3\,H^2O$.

Si l'on adopte pour les oxydes du cérium les formules Ce^2O^3 oxyde céreux, Ce^2O^2 oxyde cérique.

Préparé par double échange avec l'acétate de baryte et le sulfate céreux, ou en dissolvant le carbonate de cérium dans l'acide acétique, ce sel cristallise, par évaporation, en masses arrondies de petits cristaux soyeux; il est moins soluble à chaud qu'à froid, peu soluble dans l'alcool et ne peut être privé de son eau de cristallisation sans s'altérer; il commence à se décomposer déjà un peu au-dessus de 100 degrés (Lange, Czudnowicz, Jolin).

Acétate céreux basique.

Ce composé se forme, suivant M. Erk, pendant la séparation du cérium par la méthode de M. Popp; c'est un précipité jaune clair, soluble dans l'eau, insoluble dans une solution d'acétate de soude; desséché sur l'acide sulfurique, il forme une masse rouge brun, maintenant moins soluble dans l'eau et que l'on peut, dès lors, débarrasser par lavage de l'acétate de soude qui l'imprègne.

Acétate cérique.

Le sulfate cérique, décomposé complètement par une solution d'acétate de baryte, fournit une liqueur jaune qui peut être évaporée, jusqu'à un certain degré de concentration, sans que l'acide réduise l'oxyde cérique; une fois ce degré passé, l'oxyde se réduit et la liqueur devient incolore (Lange).

ACÉTATE DE LANTHANE.

$$La^2O^3 3C^4H^3O^3 + 3HO.$$
$$(C^2H^3O^2)^6La^2 + 3H^2O.$$

On l'obtient en dissolvant le carbonate de lanthane dans l'acide acétique, il cristallise en aiguilles incolores, qui perdent une molécule d'eau H^2O^2 à 100-110 degrés. Il commence à se décomposer à 120 degrés (Czudnowicz, Clève).

ACÉTATE DE DIDYME.

$$Di^2O^3, 3C^4H^3O^3 + 8H^2O^2.$$

Grands cristaux bien formés, isomorphes avec ceux des acétates d'erbium et d'yttrium (Clève).

ACÉTATE D'YTTRIUM.

Atom....... $2[YO, 2C^2H^3O] + 5H^2O.$

L'acide acétique dissout aisément l'oxyde d'yttrium anhydre, et la dissolution laisse déposer des rhomboèdres incolores, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu.

A la température ordinaire, 100 parties d'eau en dissolvent 10,14. L'acétate d'yttrium ne s'altère pas à l'air, mais il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (Berlin, Popp, Clève et Hœglund).

ACÉTATE D'ERBIUM.

Atom....... $ErO^2, 2C^2H^3O + 3H^2O.$

Rhomboèdres d'une belle couleur rouge; 100 parties d'eau à la température ordinaire en dissolvant 16,1 parties (Clève et Hœglund).

Il est probable que la formule des acétates d'yttrium et d'erbium devra être changée, car ces deux sels sont isomorphes avec l'acétate de didyme.

ACÉTATE DE SAMARIUM.

Atom.......... $Sm3C^2H^3O^2, 4H^2O$.

Il cristallise à la température ordinaire en cristaux jaunes et bien formés; densité, 1,940; volume moléculaire, 205,6. Le sel anhydre a pour densité 2,208; volume moléculaire, 148,1 (Clève).

ACÉTATE DE TERBIUM.

Atom....... $TrOC^2H^3O + 2\ 2/5H^2O$.

Il cristallise aisément en petits prismes incolores, transparents, moins solubles que l'acétate de didyme. On ne peut le dessécher sans décomposition. A une température inférieure au rouge, il charbonne et brûle lentement, comme de l'amadou (Delafontaine). On sait que l'existence du terbium a été niée par Bunsen et Clève.

Acétate vanadique.

Suivant Berzelius (*Traité de chimie.*), l'acide acétique concentré dissout l'hydrate vanadique, mais la dissolution verdit par l'évaporation et laisse une poudre grenue, composée de cristaux microscopiques vert foncé, affectant la forme de cubes ou de prismes rectangulaires courts; ils se dissolvent très lentement dans l'eau en donnant une solution verte.

Acétate de bismuth.

Un mélange, fait à chaud, de solutions de nitrate de bismuth et d'acétate alcalin dépose par le refroidissement des paillettes du sel, semblables à celles de l'acide borique. L'oxyde de bismuth se dissout dans l'acide acétique concentré, mais le sel reste acide et on ne peut le faire cristalliser.

L'acide acétique empêche la précipitation du nitrate de bismuth par l'eau.

Acétate antimonique.

On l'obtient, suivant Berzelius, en dissolvant l'oxyde d'antimoine SbO^3 dans l'acide acétique. Il forme de petits cristaux très solubles.

ACÉTATES D'ÉTAIN.

Acétate de protoxyde d'étain.

Il se produit lorsqu'on dissout l'étain, ou mieux l'hydrate de protoxyde, dans l'acide acétique, la liqueur est concentrée à consistance sirupeuse et additionnée

d'alcool, le sel se dépose en petits cristaux blancs, transparents, oxydables à l'air (Morveau, Hausmann, Fischer).

Acétate de bioxyde.

La dissolution de bioxyde d'étain dans l'acide acétique ne donne, par évaporation, qu'une masse amorphe et jaunâtre (Wenzel).

D'après M. Ditte, on obtient un acétate défini, en dissolvant l'oxyde d'étain hydraté, employé en excès, dans l'acide acétique étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau ; la liqueur filtrée est acide, évaporée dans le vide à la température de 14 degrés sur l'acide sulfurique, elle perd peu à peu son eau et son acide libre. Il apparaît d'abord sur les parois de la capsule de petites aiguilles, puis, au fond, des cristaux accolés formant des mamelons; finalement, tout se prend en une masse de cristaux enchevêtrés d'acétate stanneux dont la formule est:

$$C^4H^3SnO^4, C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

C'est donc un biacétate d'étain.

Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, fond en un liquide jaune clair, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline radiée et nacrée. Chauffé plus haut, il se décompose en perdant de l'acide acétique.

L'eau froide le dédouble en acide acétique et en un sous-sel blanc :

$$C^4H^3SnO^4, 5\,SnO.$$

Ce dernier se décompose à l'ébullition, en acétique et oxyde stanneux anhydre, noir et cristallisé.

Acétate de thorium.

Atom....... $(C^2H^3O^2)^4Tho + 3\,H^2O$.

Aiguilles microscopiques, solubles dans 25 parties d'eau froide, peu solubles dans l'acide acétique dilué ; elles perdent leur eau de cristallisation à 100 degrés.

ACÉTATES DE PLOMB.

Acétate neutre de plomb.

Équiv...... $C^4H^3PbO^4 + 3\,HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$.

Connu autrefois sous les noms de sel de Saturne, sucre de Saturne.

On l'obtient industriellement en dissolvant la litharge dans l'acide acétique et, dans ce cas, il faut toujours maintenir la liqueur acide ; ou bien encore en abandonnant à l'air un mélange de plomb et d'acide acétique, le métal emprunte de

l'oxygène à l'air pour former un oxyde, qui se dissout dans l'acide acétique. On concentre les liqueurs jusqu'à ce qu'elles aient une densité de 2,2.

On peut préparer encore l'acétate, par double échange, en traitant 100 parties de sulfate de plomb, résidu de certaines fabrications, par une solution concentrée d'acétate de baryte (84 parties), ou d'acétate de chaux (72 parties); la réaction est complète à froid et instantanée à chaud (Kraft).

L'acétate de plomb cristallise en prismes incolores, clinorhombiques. Combinaison ordinaire m, p, h^1; quelquefois p domine de manière à donner aux cristaux la forme de tables. Inclinaison des faces : $m:m = 128°$, $p:m = 98°30'$, $p:h^1 = 109°32'$. Clivages parallèles à p et à h^1 (Brooke, Mitscherlich, H. Kopp).

C'est un corps biréfringent à deux axes. Double réfraction positive.

Indice de réfraction : 1,576 pour le jaune moyen (Descloizeaux).

Ces cristaux sont transparents, incolores et légèrement efflorescents; ceux du commerce sont, quelquefois, colorés faiblement en bleu par du cuivre.

L'acétate de plomb a une saveur à la fois sucrée et astringente, laissant un arrière-goût métallique désagréable. Sa densité est 2,575 (Thomson), 2,496 (Buignet). Il se dissout dans 1,5 partie d'eau froide ; dans 1 partie à 40 degrés ; dans 1/2 partie à 100 degrés. Les dissolutions aqueuses rougissent légèrement le papier de tournesol et verdissent le sirop de violettes ; voici leurs densité d'après Oudemans, pour la température de 14 degrés :

Quantité d'acétate.	Densités.
1 pour 100	1,0057
10 —	1,0659
20 —	1,1399
30 —	1,2248
35 —	1,2525

L'électrolyse des solutions, additionnées d'acide acétique, donne du bioxyde de plomb au pôle positif et du plomb métallique au pôle négatif (Becquerel).

Les dissolutions d'acétate de plomb perdent à l'ébullition de l'acide acétique (Völckel). Chauffées en vase clos, à 175 degrés, elles n'offrent qu'une faible trace de décomposition (Riban).

Ce sel exige 8 parties d'alcool ordinaire pour se dissoudre et une plus grande quantité d'alcool absolu. Les solutions aqueuses sont précipitées, après quelque temps, par l'alcool à 95 degrés (Payen).

Les cristaux d'acétate de plomb, légèrement efflorescents à l'air, perdent toute leur eau de cristallisation dans le vide sur l'acide sulfurique ; l'alcool absolu les déshydrate peu à peu, complètement à froid, et une dissolution de ce sel dans l'alcool absolu l'abandonne à l'état anhydre, sous forme de tables hexagonales (Payen).

D'après Plöchl, le traitement prolongé par l'alcool laisse un sel basique $3C^4H^3PbO^4, PbOHO$, cristallisé en petites tables hexagonales, aisément solubles dans l'eau froide et l'alcool chaud, difficilement dans ce liquide froid. La cristallisation dans l'eau le décompose en acétate neutre et en un sel plus basique.

L'acétate neutre de plomb se dissout, en très grande proportion, dans l'acide

acétique cristallisable et donne des solutions sirupeuses ; mais le sel qui s'en sépare par cristallisation est de l'acétate neutre. — Il n'est donc pas apte à former ces sels acides, que l'on peut obtenir avec la plupart des acétates neutres (Villiers).

Sous l'influence de la chaleur, l'acétate de plomb fond à 75 degrés (à 56°,3 d'après M. Jeannel) dans son eau de cristallisation et se prend par le refroidissement en une masse rayonnée ; au-dessus de 100 degrés, il perd de l'eau et un peu d'acide et se transforme en une masse blanche, poreuse, d'acétate sesquibasique ; vers 280 degrés, il fond de nouveau, et à une température un peu supérieure, il se décompose complètement en dégageant de l'acide acétique, de l'acétone et du gaz carbonique ; il reste un résidu mélange d'oxyde et de plomb métallique très divisé et pyrophorique (Marx, Matteucci, Döbereiner, Wöhler).

L'acide carbonique de l'air altère, superficiellement, les cristaux d'acétate de plomb ; dans les dissolutions, il donne naissance à un précipité de carbonate, d'autant plus abondant que celles-ci sont plus étendues, et dont la formation est bientôt limitée par l'action inverse de l'acide acétique, mis en liberté (Walchner, Bischof), avec des solutions à 10 pour 100, les 73,6 pour 100 de l'acétate dissous sont décomposés par l'acide carbonique (Mohr).

Le brome, ajouté à une solution d'acétate de plomb, y produit un précipité brun, la réaction n'est complète qu'avec les deux corps pris à équivalents égaux ; le précipité est du bioxyde de plomb et la liqueur renferme du bromure de plomb et de l'acide acétique (Chapmann et Miles Smith).

L'ammoniaque, suivant qu'elle est employée en petite quantité, ou en grand excès par rapport à l'acétate dissous, et aussi suivant la température, donnera ou de l'acétate tribasique, ou de l'hydrate triplombique, ou de l'oxyde anhydre, tous corps cristallisés (Payen).

La litharge se dissout dans les solutions aqueuses d'acétate de plomb en produisant des acétates basiques : la dissolution est presque instantanée, lorsqu'on opère à 100 degrés, dans une capsule d'argent (Bödeker).

Si l'on ajoute à une dissolution bouillante d'acétate neutre une solution de potasse (D = 1,06), il ne se produit d'abord aucun précipité, mais le liquide finit par se prendre, brusquement, en une bouillie d'acétate double de potasse et de plomb :

$$4(C^4H^3KO^4), 2(C^4H^3PbO^4), 4PbO.$$

(Taddei.)

L'industrie fabrique des quantités considérables d'acétate neutre de plomb, pour la préparation de la céruse, de l'acétate d'aluminium, du chromate de plomb, etc.

Ce sel est encore employé en médecine comme astringent et parasiticide. Il est très vénéneux.

ACÉTATES BASIQUES DE PLOMB.

On admet généralement l'existence de quatre sous-sels de plomb :

1° Acétate sesquibasique.

Équiv...... $2(C^4H^3PbO^4),PbO + HO$.
Atom....... $2[(C^2H^3O^2)^2Pb]PbO + H^2O$.

2° Acétate bibasique.

Équiv...... $C^4H^3PbO^4,PbOHO + HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Pb,PbO + H^2O$.

3° Acétate tribasique.

Équiv...... $C^4H^3PbO^4,2PbO,HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Pb,2PbO + H^2O$.

Acétate sexbasique.

$C^4H^3PbO^4,5PbO$.
$(C^2H^3O^2)^2Pb,5PbO$.

Selon Wittstein, l'acétate tribasique serait seul un composé défini, et d'après les travaux plus récents de M. Lowe, on ne doit admettre l'existence que des acétates bi- et tribasiques, les autres étant constitués par des mélanges de ces divers acétates définis avec de l'oxyde de plomb, anhydre ou hydraté.

Quoi qu'il en soit, nous donnerons la préparation et les propriétés des acétates basiques décrits jusqu'à ce jour.

Acétate sesquibasique.

$2(C^4H^3PbO^2)PbO + HO$.

Il se forme lorsque l'on chauffe l'acétate neutre de plomb au-dessus de 280 degrés, jusqu'à ce que le sel, qui s'était d'abord liquéfié, soit redevenu solide, on reprend par l'eau et l'on évapore à cristallisation. On peut encore dissoudre 1 molécule de litharge dans 2 molécules d'acétate neutre dissous.

Il se dépose, de ses dissolutions sirupeuses, en lamelles ou en tables hexagonales, brillantes et translucides, solubles dans 0,9 partie d'eau, moins solubles dans l'alcool.

L'alcool précipite le sel, de ses solutions concentrées, avec deux équivalents d'eau, le premier équivalent est chassé à 90 degrés et l'autre à une température assez élevée (Matteucci, Wöhler, Schindler).

Acétate bibasique de plomb.

$C^4H^3PbO^4,PbO,HO + HO.$

On l'obtient, suivant Schindler, en faisant dissoudre, à l'ébullition, du massicot dans une dissolution concentrée d'acétate de plomb, les corps seront pris à peu près en proportions équivalentes (90 parties de massicot, 190 parties d'acétate, 224 parties d'eau). — Le liquide clair séparé du dépôt pulvérulent est additionné de 4 fois son volume d'alcool, au bout de quelque temps le sel basique cristallise.

Il se produit, en outre, en dissolvant l'acétate tribasique dans le sel neutre et dans la décomposition incomplète de l'acétate neutre par l'ammoniaque ou les alcalis fixes.

M. Lœwe le prépare en versant 100 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate neutre dans 30 à 36 centimètres cubes d'ammoniaque de 0,96 de densité et en mettant le dépôt, formé après vingt-quatre heures, et exprimé dans un linge, en digestion avec 100 centimètres cubes d'une nouvelle solution d'acétate neutre, maintenue à une douce chaleur; ce sel étant très soluble dans l'eau froide, on ne peut le faire cristalliser qu'avec des solutions très concentrées. — L'alcool, même à 90 degrés centésimaux, ne le sépare pas de sa solution aqueuse.

Il est soluble dans 1/2 partie d'eau, sa réaction est alcaline, il est moins soluble dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'alcool absolu. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés (Schindler).

Acétate tribasique de plomb.

$C^4H^3PbO^4, 2PbO + HO.$

On fait digérer, à chaud, 7 parties de massicot dans une dissolution aqueuse de 6 parties d'acétate neutre de plomb, le liquide rapproché dans l'air sec privé d'acide carbonique, ou dans le vide, laisse déposer le sel, formé d'aiguilles microscopiques, diaphanes.

Pour l'obtenir, mieux cristallisé et pur, on suivra rigoureusement les indications de Payen, qui l'a isolé (1):

Dans 100 volumes d'eau bouillante, et préalablement *bouillie* pendant trente minutes, on verse 100 volumes d'une solution aqueuse d'acétate neutre de plomb saturée à la température de + 30 degrés, puis on ajoute, dans le liquide total, 100 volumes d'un mélange de 80 volumes d'eau à + 60 degrés avec 20 volumes d'ammoniaque. Le flacon étant immédiatement clos, des cristaux se produisent à mesure que la masse se refroidit, ils forment des groupes très

(1) C'est à tort que Berzelius et d'autres auteurs ont attribué à l'acétate tribasique de Payen la formule d'un sel sesquibasique. Cette erreur doit provenir de la transcription des anciennes notations, car il suffit de refaire les calculs des analyses de Payen pour s'assurer que son sel est bien l'acétate tribasique $C^4H^3PbO^4,2PbO + HO$, comme il l'a toujours affirmé.

nombreux de prismes aiguillés, irradiés de centres communs, constituant ainsi des aigrettes brillantes, à l'aspect blanc, satiné.

Les eaux mères, additionnées de leur volume d'alcool ou d'esprit de bois, laissent encore déposer une certaine quantité de cristaux, identiques aux précédents.

L'acétate de plomb tribasique ne perd pas son eau dans le vide à la température ordinaire, mais il l'y abandonne à 100 degrés.

100 parties d'eau bouillante en dissolvent 18 parties, il ne s'en sépare lentement que des traces après refroidissement; il est soluble dans l'alcool méthylique et l'alcool ordinaire, en proportion d'autant plus forte qu'ils sont plus étendus d'eau; il est encore soluble dans l'alcool méthylique à 0°,97, mais insoluble dans l'alcool à 0°,96.

Les dissolutions aqueuses de sous-acétate de plomb, chauffées en vase clos à 175 degrés, sont décomposées avec dépôt blanc abondant de protoxyde (Riban).

L'acétate tribasique en solution est employé pour précipiter les matières extractives les plus diverses, et en particulier des substances gommeuses, des tanins, des matières colorantes, etc. Les précipités obtenus n'ont pas une composition constante, ils sont toutefois fort utiles dans l'analyse immédiate.

D'après M. Guignet, les solutions d'acétate tribasique donnent, dans une liqueur renfermant un azotate, ne fût-ce que 1 pour 100, un précipité caillebotté d'azotate bibasique de plomb, très peu soluble dans l'eau froide, mais soluble à chaud et cristallisant par refroidissement, également soluble dans un excès d'acétate basique.

L'extrait de Saturne, ou sous-acétate, est un mélange d'acétates basiques de plomb, parmi lesquels figure le composé tribasique; il possède le pouvoir rotatoire magnétique, d'après M. H. Becquerel. On le prépare, selon le Codex, en prenant :

Acétate de plomb....................	3000	grammes.
Litharge pulvérisée..................	1000	—
Eau distillée..........................	7500	—

L'eau, placée dans une terrine, est chauffée au bain-marie, on y dissout alors l'acétate de plomb, puis la litharge en agitant sans cesse jusqu'à dissolution de cet oxyde, après filtration on conserve à l'abri de l'air dans des flacons bouchés. La liqueur devra marquer 1,32 au densimètre à 15 degrés.

La même préparation peut se faire à froid, en réduisant la proportion d'eau à 7000 grammes, on prolonge alors le contact des matières en agitant souvent.

L'extrait de Saturne est employé en médecine comme topique, c'est un astringent; versé en petite quantité dans l'eau commune, il donne une dissolution laiteuse, connue sous le nom d'eau blanche, eau de Goulard, et tenant en suspension du sulfate et du carbonate de plomb, formés aux dépens des sulfates et des bicarbonates ou de l'acide carbonique libre de l'eau.

Traitées par le gaz carbonique, les solutions d'acétate tribasique donnent du carbonate de plomb et de l'acétate neutre; cette réaction est utilisée dans l'industrie pour la préparation de la céruse.

Acétate sexbasique de plomb.

$C^4H^3PbO^4, 5PbO$.

Ce serait le résidu blanc insoluble que l'on obtient par la digestion de l'oxyde de plomb dans les solutions d'acétate neutre, et aussi le précipité blanc qui se produit lorsque l'on verse un excès d'ammoniaque dans ces mêmes solutions. Son existence a été contestée par MM. Kühn et Wittstein et plus récemment encore par M. Lœwe. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, d'où il se dépose par refroidissement en cristaux figurant des barbes de plume (Berzelius).

COMBINAISON DE L'ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB AVEC LES COMPOSÉS HALOÏDES DU PLOMB.

Il existe des combinaisons que l'on peut envisager comme résultant de l'union du chlorure, du bromure ou de l'iodure plombique, avec l'acétate neutre de plomb, ou encore comme des acétines, correspondant au glycol acéto-chlorhydrique. Elles ont été étudiées par Carius.

Ces composés se forment par l'action du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb, récemment précipités, sur une solution d'acétate neutre additionnée d'acide acétique, ou bien encore en faisant réagir les chlorures, bromures, iodures de radicaux alcooliques (chlorure d'éthylène, bromure d'éthylène, etc.) sur l'acétate plombique.

1° *Combinaison monochloroplombique ou acétomonochlorhydrine.*

Équiv...... $(C^4H^3PbO^4)PbCl$.

Atom....... $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)\\ Pb\end{matrix}\right\} OCl$.

On l'obtient en ajoutant de l'acide acétique à un mélange intime de chlorure de plomb, récemment précipité, et d'acétate plombique anhydre, de manière à avoir une bouillie épaisse; celle-ci se prend en une masse blanche solide, que l'on débarrasse par expression de l'acide acétique et que l'on chauffe ensuite, dans un tube scellé, à 130-140 degrés. La combinaison cherchée cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents et très brillants. L'acide acétique seul les dissout, l'alcool les décompose en acétate neutre et chlorure de plomb, l'eau agit de même.

On obtient encore cette acétochlorhydrine, en cristaux plus volumineux, en chauffant, pendant quelques heures, en tube scellé à 180 degrés, un mélange de 1 molécule de chlorure d'éthylène, de 1 molécule d'acétate plombique anhydre et de 1 molécule d'acide acétique.

2° *Combinaison monobromo et monoiodoplombique.*

Si dans ce dernier procédé on substitue le bromure et l'iodure d'éthylène au chlorure, on obtiendra pareillement l'acétobromhydrine ou l'acétoiodhydrine plombique, toutefois pour cette dernière la température ne doit être portée qu'à 140 degrés et il faut employer un peu plus de 1 molécule d'acétate de plomb et d'acide acétique.

Ces deux combinaisons ressemblent à l'acétochlorydrine plombique, elles sont en cristaux moins volumineux, et jouissent des mêmes propriétés, elles se dissolvent, comme elle, dans les solutions d'acétate de plomb.

3° *Combinaison triacétoplombique, monochloroplombique (ou combinaison d'acétate de plomb et d'acétomonochlorhydrine plombique).*

Équiv....... $3[C^4H^3PbO^4],PbCl + 3H^2O^2$.

1 molécule de chlorure de plomb, fraîchement précipité, exige pour sa dissolution complète 3 molécules d'acétate de plomb. La solution évaporée se prend, par le refroidissement, en une masse solide d'un blanc éclatant, formée de prismes déliés que l'on purifie par compression et cristallisation. Ce sel devient anhydre à 100 degrés et se dissout dans l'eau sans altération, mais l'acide acétique lui enlève de l'acétate plombique et laisse un résidu de chlorure de plomb.

4° *Combinaison pentacétoplombique monochloroplombique.*

$5[C^4H^3PbO^4],PbCl + 15HO$.

D'après Poggiale, on obtient ce sel double en traitant à chaud, dans une capsule de porcelaine, le chlorure de plomb par le sous-acétate de plomb tribasique et en ajoutant ensuite un léger excès d'acide acétique. On évapore à une douce chaleur; le sel, cristallisé en aiguilles, se dépose par refroidissement.

Nicklès paraît avoir obtenu des combinaisons complexes, cristallisées, contenant à la fois de l'acétate et du chlorure de plomb, ainsi que de l'acétate et du chlorure de sodium. Ce sont sans doute des mélanges.

Acétate de peroxyde de plomb.

Fischer a observé que le minium se dissout dans l'acide acétique cristallisable; la solution incolore se décompose, peu à peu au contact de l'air, et rapidement à chaud ou par l'addition de l'eau, en déposant du bioxyde puce (celui-ci étant insoluble dans l'acide acétique). D'après Schœnbein, cette dissolution de minium jouit de propriétés oxydantes énergiques.

Lorsqu'on chauffe à 40 degrés du minium avec un excès d'acide acétique

cristallisable, la liqueur dépose par le refroidissement des prismes rhomboïdaux obliques, qui se conservent en vase clos ; mais, si l'on essaye de les dessécher, ils dégagent de l'acide acétique et donnent du bioxyde de plomb, d'un beau noir velouté. Ils fondent vers 160 degrés ; chauffés à quelques degrés au-dessus, ils se décomposent brusquement en donnant du plomb métallique, de l'acétone, un peu d'acide acétique et une vapeur suave, douée de l'odeur de la fève tonka.

Jacquelain attribue à ces cristaux la formule peu probable :

$$3(C^4H^3O^3),PbO^2.$$

COMBINAISON D'ACÉTATE ET DE FORMIATE DE PLOMB.

En dissolvant 3 parties en poids d'acétate de plomb et 1 partie de formiate dans aussi peu d'eau chaude que possible, il se sépare des aiguilles groupées en masse sphéroïdale ; formule :

$$3\,C^4H^3PbO^4,C^2HPbO4,2\,H^2O^2.$$

Ces cristaux ne perdent pas leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique comme l'acétate neutre de plomb, mais ils l'abandonnent facilement à 50 degrés, dans un courant de gaz carbonique (Plöchl).

COMBINAISON D'ACÉTATE DE PLOMB AVEC L'ACÉTATE DE POTASSE ET L'IODURE DE PLOMB.

Cette substance complexe, obtenue par M. Tomassi, peut être envisagée, ou comme une combinaison des trois sels :

$$C^4H^3KO^4,\,2\,C^4H^3PbO^4,\,2\,PbI + 3\,H^2O^2,$$

ou, en atomes, comme une combinaison d'acétoiodhydrine plombique avec l'acétate de potasse :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^3O^2\\ I\end{matrix}\right\}Pb\Big),C^2H^3KO^4 + 3\,H^2O.$$

Pour préparer ce composé, on ajoute, peu à peu, à 2 molécules d'acétate de potasse, préalablement dissous dans l'eau bouillante, 1 molécule d'iodure de plomb ; on maintient l'ébullition jusqu'à dissolution complète, la liqueur jaune pâle se prend par le refroidissement en une masse amorphe jaune-paille. Celle-ci, dissoute dans douze fois son poids d'alcool absolu bouillant, donne par le refroidissement, à l'abri de l'air humide, sous une cloche contenant de la chaux vive, des lamelles blanches, nacrées et brillantes qui, lavées à l'alcool absolu et égouttées à l'abri de l'air, sont desséchées dans le vide.

Ce sel peut être chauffé à 140 degrés sans altération, mais l'eau le décompose immédiatement à froid en acétate de potasse, iodure de plomb et acétate plombique.

ACÉTATE CUIVREUX.

Équiv...... $C^4H^3Cu^2O^4$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu^2$.

Il se produit dans la distillation sèche de l'acétate cuivrique, et se sublime, pendant l'opération, en une masse volumineuse, blanche, semblable à de la neige. Il verdit à l'air, l'eau le décompose en oxyde jaune de cuivre et acétate ordinaire.

ACÉTATES CUIVRIQUES.

On connaît un acétate neutre et des acétates basiques.

Acétate neutre de cuivre (verdet cristallisé, cristaux de Vénus).

Équiv...... $C^4H^3CuO^4 + HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$.

On le prépare en dissolvant le vert-de-gris dans l'acide acétique et plus généralement, par double décomposition, en mêlant des solutions, équivalentes et chaudes, de sulfate de cuivre et d'acétate de soude; l'acétate de cuivre, moins soluble que le sulfate de soude, se dépose, on le purifie par une nouvelle cristallisation.

On peut encore l'obtenir par le mélange de solutions de sulfate de cuivre et d'acétate de plomb ou de baryte.

M. Werner a proposé de dissoudre 5 parties de sulfate de cuivre, finement pulvérisé, dans 7 parties 1/2 d'ammoniaque ordinaire, puis d'y ajouter 10 parties d'acide acétique fort.

Les cristaux de verdet, d'un vert foncé, ont une saveur métallique désagréable; ils appartiennent au système clinorhombique. Combinaison ordinaire :

$$p, m, b^{1/2}, a^{1/2}.$$

On rencontre quelquefois des hémitropies; angles :

$$p : m = 105^\circ 30', \ m : m = 72^\circ,$$
$$p : a^{1/2} = 119^\circ 4' \text{; clivages suivant } p \text{ et } m.$$

Leur poids spécifique est : 1,914 (Gehlen), 1,883 (Schröder). Ils sont dichroïques (Brewster, de Sénarmont).

Les cristaux de verdet contiennent un équivalent d'eau de cristallisation; cependant Woehler les a obtenus avec 5 équivalents d'eau, en exposant, à un

froid de + 8 degrés, une solution aqueuse saturée à + 60 degrés et contenant de l'acide acétique; il est alors en gros prismes droits rhomboïdaux, de la couleur bleue du sulfate de cuivre; ces cristaux chauffés à 30 ou 35 degrés se transformaient en verdet ordinaire.

L'acétate neutre de cuivre s'effleurit superficiellement à l'air; il perd son eau à 100 degrés, ou sur l'acide sulfurique, et devient blanc. Suivant M. Berthelot, il n'abandonne dans le vide, à froid, que des traces d'eau.

Soluble dans 13 parties d'eau froide, dans 5 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'alcool bouillant, il est insoluble dans l'éther (Unverdoben, Gehlen).

Les dissolutions d'acétate neutre de cuivre, portées à l'ébullition, perdent de l'acide acétique, se troublent et laissent déposer un sous-sel, vert pâle, bibasique, qui brunit par une ébullition prolongée, par suite de la formation d'oxyde de cuivre (Gay-Lussac).

Les dissolutions étendues (5 pour 100 de sel), chauffées longtemps en vase clos vers 175 degrés, donnent d'abord de l'acide acétique libre et de l'oxyde noir de cuivre et consécutivement, du gaz carbonique, un peu d'hydrogène et de beaux cristaux d'oxydule de cuivre; en faisant varier les conditions, il se produit même du cuivre métallique (Riban).

Les solutions concentrées (40 pour 100 de sel), chauffées pendant une heure seulement à 200 degrés, fournissent de l'acide glycolique et de l'oxydule de cuivre (Cazeneuve).

Bouillie avec du glucose, la dissolution du verdet donne de l'oxydule de cuivre et de l'acide acétique se dégage (Reynoso); au reste un certain nombre de corps réducteurs produisent le même phénomène; tel est, d'après Eder, l'oxalate ferrosopotassique, qui ramène ce sel à l'état de cuivre métallique. Les dissolutions bouillantes d'acétate cuivrique, additionnées d'iodure de plomb, laissent dégager des vapeurs d'iode (Tomassi). Il doit se former sans doute de l'iodure cuivrique ramené, avec perte d'iode, à l'état d'iodure cuivreux.

Soumis à la distillation sèche, l'acétate cuivrique perd d'abord son eau, puis, à partir de 240 à 260 degrés, il se dégage de l'acide acétique cristallisable et de l'acétone; le mélange de ces produits constituait, après une rectification, le vinaigre radical des pharmaciens. A 270 degrés, il apparaît des vapeurs blanches qui se condensent sous forme de flocons blancs et lanugineux, c'est de l'acétate cuivreux $C^4H^3Cu^2O^4$; la formation de ce produit est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide carbonique et de gaz combustibles; à partir de 330 degrés la décomposition du sel est complète et il reste un résidu rouge brun, formé de cuivre métallique très divisé, mêlé d'un peu de charbon (Roux).

Quand on chauffe brusquement les cristaux au contact de l'air, ils s'enflamment et brûlent avec une belle flamme verte.

Les dissolutions d'acétate de cuivre, bouillies avec du soufre en fleur, donnent du sulfure de cuivre; si la solution a été préalablement mêlée d'acide sulfureux, la formation du sulfure peut avoir lieu à froid (Parkman).

L'acide sulfureux produit dans les solutions d'acétate de cuivre un précipité jaune de sulfite cuivrique qui, par une action prolongée, se change en cristaux rouges de sulfite cuivreux (Péan de Saint-Gilles, Parkman).

D'après M. Field, lorsque l'on chauffe une solution d'acétate neutre contenant seulement 1 pour 100 de ce sel, avec du chlorure de sodium, on obtient un précipité insoluble d'oxychlorure de cuivre.

ACÉTATES BASIQUES DE CUIVRE.

On connaît trois sous-acétates :

1° *Acétate sesquibasique de cuivre.*

Équiv...... $2(C^4H^3CuO^4),CuOHO + 5HO$.
Atom....... $[(C^2H^3O^2)^2Cu]^2H^2CuO^2 + 5H^2O$.

2° *Acétate bibasique.*

Équiv...... $C^4H^3CuO^4,(CuOHO), + 5HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2CuH^2CuO^2 + 5H^2O$.

3° *Acétate tribasique.*

Équiv...... $C^4H^3CuO^4, 2(CuOHO)$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu, 2(H^2CuO^2)$.

Le mélange de ces trois sous-acétates constitue le vert-de-gris ou verdet de Montpellier.

On le prépare en grand, notamment à Montpellier, en enfouissant des lames de cuivre sous des lits de marc de raisin, que l'on a préalablement abandonné à la fermentation acide; sous l'influence de l'acide acétique le cuivre s'oxyde et il se forme dès lors, à sa surface, une croûte d'acétate basique; après dix à vingt jours on racle le vert et on l'agglutine sous forme de pains que l'on sèche à l'air.

A Grenoble on arrose, à diverses reprises, le cuivre avec du vinaigre; en Suède on empile les lames de ce métal avec des morceaux de drap trempés dans du vinaigre. Quand le tout est devenu vert, on l'abandonne pendant quelque temps, en ayant soin de l'arroser fréquemment avec de l'eau.

Les Grecs et les Romains connaissaient la préparation du vert-de-gris, elle est mentionnée par Dioscoride, Pline et Vitruve ; on l'employait alors comme couleur et comme médicament.

Le vert-de-gris a une couleur bleue, plus ou moins verdâtre, suivant les proportions relatives des trois acétates qui entrent dans sa constitution (Berzelius). Les variétés bleues sont presque exclusivement formées d'acétate bibasique, ainsi qu'il ressort des analyses ci-jointes de Philipps :

	Calcul pour un acétate bibasique.	Vert-de-gris français.	Vert-de-gris anglais cristallisé.	Vert-de-gris anglais comprimé.
Acide acétique supposé anhydre..........	27,5	29,3	28,30	29,62
Oxyde de cuivre............	43,2	43,5	43,25	44,25
Eau......................	29,3	25,2	28,45	25,51
Impuretés..................	»	2,0	»	0,62
	100,0	100,0	100,00	100,00

Les variétés vertes renferment, suivant Berzelius, surtout de l'acétate sesquibasique avec un peu de sels bibasique et tribasique ; un échantillon très vert lui a donné :

Acide acétique supposé anhydre..............	36,66
Oxyde de cuivre............................	49,86
Eau et impuretés...........................	13,48

Le vert-de-gris épuisé un grand nombre de fois par de l'eau bouillante laisse une masse noire, probablement de l'oxyde de cuivre, résultant de la décomposition ultime des sous-acétates.

ACÉTATE SESQUIBASIQUE DE CUIVRE.

$$2(C^4H^3CuO^4),CuOHO + 5HO.$$

On l'obtient, suivant Berzelius, en versant de l'ammoniaque, par petites portions, dans une dissolution concentrée et bouillante d'acétate neutre de cuivre, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve ; par le refroidissement le sel se dépose sous forme d'un magma bleu, volumineux, non cristallin ; on le comprime dans des papiers et on le lave avec de l'alcool, dans lequel il ne se dissout pas. En versant de l'alcool dans la liqueur filtrée, on obtient une nouvelle quantité de sel qui se précipite alors en paillettes cristallines.

On se le procure aussi, en lessivant le vert-de-gris avec de l'eau tiède et en abandonnant à l'évaporation spontanée, le sel s'effleurit sur les bords de la capsule sous forme d'une masse bleue, non cristalline.

L'acétate sesquibasique perd la moitié de son eau à 100 degrés, c'est-à-dire 10,8 pour 100 ; il est soluble dans l'eau, cette solution perd à l'ébullition de l'acide acétique et donne un dépôt brun, probablement un mélange d'acétate basique et d'oxyde noir de cuivre.

ACÉTATE BIBASIQUE DE CUIVRE.

$$C^4H^3CuO^4,CuOHO + 5HO.$$

Il constitue la presque totalité des variétés bleues de vert-de-gris, dont la masse est formée par l'agglomération d'une foule de petites paillettes de ce corps. En traitant par l'eau froide, celle-ci élimine quelques sels de cuivre solubles et laisse les paillettes bleues indissoutes.

Ce sel chauffé à 60 degrés perd 23,45 pour 100 d'eau, en se transformant en un beau mélange vert de sel neutre et de sel tribasique (Berzelius).

ACÉTATE TRIBASIQUE DE CUIVRE.

$C^4H^3CuO^4, 2(CuOHO)$.

C'est le plus stable des sous-acétates de cuivre ; on l'obtient en dissolvant le sel neutre dans l'eau et en portant le liquide à l'ébullition, ou en le chauffant avec de l'alcool. Il se présente alors sous la forme d'un précipité, bleu ou gris bleuâtre, composé de fines aiguilles. Obtenu par la digestion de l'acétate neutre avec de l'hydrate de cuivre, il constitue une poudre verte. On peut le préparer encore en mêlant une solution d'acétate cuivrique avec de l'ammoniaque, ajoutée en quantité insuffisante pour redissoudre le précipité, celui-ci devient bleu par le lavage et représente le sel tricuivrique. Si, au contraire, on mêle les liqueurs bouillantes à l'état concentré, il se produit un précipité mais qui est pesant, grenu, d'un vert grisâtre sale, c'est le même sel (Proust, Berzelius).

Chauffé à 160 degrés, le sous-acétate tribasique perd 9 pour 100 d'eau et devient anhydre. L'eau bouillante le décompose en le brunissant.

Usages des acétates de cuivre. — Ils sont employés comme couleurs vertes dans la peinture, et servent de mordants pour les noirs ou comme oxydants dans la teinture et l'impression.

La médecine les utilise comme escharotiques; leur fabrication, suivant MM. Pecholier et Saint-Pierre, ne paraît pas occasionner d'accidents graves, quoiqu'ils soient très vénéneux.

Les acétates de cuivre se forment dans les vases culinaires de cuivre où l'on a laissé refroidir des aliments additionnés de vinaigre et peuvent occasionner des accidents fâcheux; ceux-ci sont moins à redouter si les liquides ont seulement bouilli dans ces vases, car, privés d'air par l'ébullition et ne pouvant en dissoudre à cette température, ils ne sauraient oxyder le métal et provoquer sa dissolution.

ACÉTATES ACIDES DE CUIVRE.

On ne connaît que le sel suivant :

Sesquiacétate de cuivre.

$2C^4H^3CuO^4, C^4H^4O^4, H^2O^2$.

Il s'obtient en dissolvant à chaud l'acétate de cuivre cristallisé, ordinaire, dans l'acide acétique cristallisable; la liqueur abandonne, par refroidissement, presque tout le sel acide formé, et l'eau mère est à peu près incolore. — Cristaux grenus, d'une belle couleur vert foncé (Villiers).

SELS DOUBLES FORMÉS PAR L'ACÉTATE DE CUIVRE.

Ils s'obtiennent, en général, en mélangeant les solutions des sels et faisant cristalliser.

Acétate de cuivre et de potasse.

Équiv...... $C^4H^3CuO^4, 2C^2H^3KO^4 + 6H^2O^2$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu, 4(C^2H^3KO^2) + 12H^2O$.

Cristaux bleus quadratiques (Rammelsberg).

Acétates de cuivre et de chaux.

1° *Sel neutre :*

$C^3H^3CuO^4, C^4H^3CaO^4 + 4H^2O^2$.
$(C^2H^3O^2)^2Cu, (C^2H^3O^2)^2Ca + 8H^2O$.

On le prépare, suivant Ettling, en chauffant un mélange de 1 molécule de verdet cristallisé et de 1 molécule d'hydrate de chaux dans huit fois son poids d'eau, ajoutant à la solution assez d'acide acétique pour dissoudre le précipité et évaporant à une température comprise entre 25 et 37 degrés. Les cristaux de ce sel ont la couleur bleue du sulfate de cuivre; ce sont de gros prismes octogones du système tétragonal, fort solubles dans l'eau; ils s'effleurissent légèrement à l'air et se décomposent vers 75 degrés, en émettant des vapeurs d'acide acétique (Ettling, H. Kopp, Schabus).

2° *Sel basique :*

Équiv...... $C^4H^3CaO^4, C^4H^3CuO^4, (CuOHO) + 3HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Ca, (C^2H^3O^2)^2Cu, H^2CuO^2 + 3H^2O$.

On le rencontre dans le verdet en cristaux bleus dont les caractères optiques sont distincts de ceux de l'acétate neutre de cuivre (Brewster, Ure).

COMBINAISON DE L'ACÉTATE DE CUIVRE AVEC LE CHLORURE MERCURIQUE.

Équiv...... $(C^4H^3CuO^4), CuO, HgCl$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu, HgCl^2$.

On l'obtient, en hémisphères à rayons concentriques, de couleur bleue, en abandonnant à l'évaporation spontanée des solutions, saturées à froid, de sublimé corrosif et d'acétate de cuivre. Ces cristaux, à peine solubles dans l'eau froide, se décomposent par l'eau bouillante en un sel basique pulvérulent, vert clair et en bichlorure de mercure qui se dissout (Wœhler et Hütteroth).

COMBINAISON D'ACÉTATE DE CUIVRE ET D'ARSÉNITE DE CUIVRE (VERT DE SCHWEINFURT).

Équiv...... $C^4H^3CuO^4, 3(AsO^3CuO)$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2Cu, 3(As^2O^4Cu)$.

Cette belle couleur a été découverte, en 1814, par Rusz et Sattler à Schweinfurt, puis étudiée par Liebig et Braconnot; sa composition a été établie par Ehrmann.

On la prépare facilement en ajoutant, à une solution bouillante de 4 parties d'acide arsénieux dans 50 parties d'eau, une bouillie claire faite avec 5 parties de verdet délayé dans de l'eau à 85 degrés. Le précipité vert jaune qui se forme d'abord est de l'arsénite de cuivre; mais, si l'on prolonge l'ébullition, en ayant soin d'ajouter un peu d'acide acétique, il se transforme bientôt en une poudre grenue, dense, d'un vert magnifique, qui est le produit cherché.

Le vert de Schweinfurt résiste bien à l'action de l'air et de la lumière, il est insoluble dans l'eau; soumis à une longue ébullition, il se décompose en brunissant; les alcalis caustiques le détruisent à l'ébullition, il se forme d'abord l'hydrate bleu de cuivre, puis de l'oxyde noir, qui se convertit en oxyde cuivreux si l'on prolonge la chauffe; la liqueur contient alors, en dissolution, un arséniate alcalin.

L'ammoniaque le dissout avec une coloration bleue. Les acides minéraux énergiques et l'acide acétique concentré le dissolvent, en mettant l'acide arsénieux en liberté.

Le vert de Schweinfurt est fréquemment employé dans la peinture; l'industrie des papiers peints, des étoffes légères, des fleurs artificielles, etc., en consomme de grandes quantités; comme il est très vénéneux, il produit de graves accidents, et pour ce motif l'on devrait restreindre son emploi.

COMBINAISON AMMONIÉE DE L'ACÉTATE DE CUIVRE.

Équiv...... $C^4H^3(AzH^3Cu)O^4 + H^2O^2$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2(Az^2H^6Cu) + 2H^2O$.

Obtenue d'abord par Coulon en dissolvant l'acétate neutre dans l'ammoniaque et évaporant; ce sont de petits cristaux bleus octaédriques, efflorescents, appartenant au système rhomboïdal oblique (Friedel).

M. Hugo Schiff, qui a fixé la composition de ce corps et sa constitution, le prépare par le même procédé, ou par double échange, en traitant le sulfate de cuprico-ammonium par l'acétate de baryte; on doit le considérer comme un acétate de cuprico-ammonium.

ACÉTATES DE MERCURE.

1° *Acétate mercureux* (*terre foliée mercurielle*).

$C^4H^3Hg^2O^4$
$(C^2H^3O^2)^2Hg^2$.

On l'obtient en dissolvant le protoxyde de mercure dans l'acide acétique dilué, ou par double échange, en traitant une solution d'un sel de protoxyde de mercure par un acétate alcalin.

Paillettes nacrées ou lames micacées, anhydres, d'un blanc argentin, solubles dans 133 parties d'eau froide à la température de 12 degrés; insolubles dans l'alcool, décomposables à la température de l'ébullition en sel mercurique et mercure métallique. L'alcool bouillant lui enlèverait de l'acide acétique et précipiterait de l'oxyde noir de mercure (Proust, Garot et Stromeyer).

A la distillation sèche, l'acétate mercureux commence à se décomposer entre 250-300 degrés en dégageant de l'acide acétique, un peu d'acétone et de l'acide formique (Heintz) ; suivant Garot, Stromeyer et Vestendorf, il se dégage en outre de l'acide carbonique et des hydrocarbures, en même temps qu'une petite quantité de sel indécomposé se sublime en aiguilles blanches.

L'ammoniaque détermine dans les solutions, un précipité noir, mélange d'oxydule de mercure et d'acétate de mercure ammonium (Harff).

2° *Acétate mercurique.*

$C^4H^3HgO^4$.
$(C^2H^3O^2)^2Hg$.

Pour le préparer, on dissout à chaud l'oxyde rouge de mercure dans l'acide acétique dilué. Ce sont des lames micacées, demi-transparentes, brillantes. L'eau en dissout le quart de son poids à 10 degrés et presque son poids à la température de l'ébullition. L'alcool et l'éther les décomposent partiellement, avec formation d'un sel basique.

L'acide cyanhydrique déplace complètement l'acide acétique de l'acétate mercurique dissous (Berthelot).

Les solutions aqueuses abandonnées à l'air se détruisent, avec dépôt jaune d'un sel basique; portées à l'ébullition, elles seraient partiellement réduites, à l'état d'acétate mercureux (?) (Garot et Stromeyer).

D'après M. Berthelot, les solutions assez concentrées (environ 80 grammes par litre), abandonnées à froid à elles-mêmes, laissent déposer un sel basique en grains orangés, adhérents aux parois, $C^4H^3HgO^4,HgO$; à la température de l'ébullition, il se dépose un sel tribasique, $C^4H^3HgO^4,2HgO$.

L'acétate mercurique, chauffé avec de l'eau, à 175 degrés en vase clos, se décompose en acide acétique, acide carbonique et mercure métallique (Riban).

Par contre, le sel sec peut, paraît-il, être amené jusqu'à fusion sans perte sensible d'acide acétique.

Les dissolutions aqueuses d'acétate mercurique peuvent dissoudre des quantités notables de chlorure d'argent, par exemple 10 centimètres cubes d'une solution, contenant 0gr,1 de sel mercurique, dissolvent 0gr,0189 de chlorure d'argent (Stas).

Le sulfure de plomb s'unit à l'acétate mercurique pour former une combinaison soluble et cristallisable (voy. ci-dessous).

Les solutions chaudes d'acétate mercurique additionnées d'iodure de plomb donnent un précipité d'iodure mercurique (Tomassi).

ACÉTATE DE MERCURE AMMONIUM.

On peut envisager cette substance comme une combinaison basique d'acétate mercurique et d'oxyde de mercure ou mieux comme un acétate de mercure ammonium.

On a dans ces deux hypothèses :

Équiv...... $C^4H^3(NH^4)O^4,HgO + HO$.
ou......... $C^4H^3(NH^3Hg)O^4 + 2HO$.
Atom....... $(C^2H^3O^2)^2(AzH^3)^2Hg + H^2O$.

Ce sel se forme, d'après Hirzel, lorsqu'on agite une solution d'acétate d'ammoniaque avec de l'oxyde de mercure, récemment précipité et encore humide; il se dépose des cristaux qui, dissous dans l'eau froide, donnent par l'évaporation spontanée des tables rhombes, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Ces cristaux exhalent l'odeur de l'acide acétique et se décomposent peu à peu à l'air; chauffés à 100 degrés, ils perdent 30 à 31 pour 100 de leur poids et se transforment en une poudre jaunâtre :

$$C^4H^3(AzHg^4)O^4 + 2H^2O^2,$$

qui est un acétate de tétramercure ammonium (Rose, Palm).

COMBINAISON D'ACÉTATE MERCURIQUE ET DE SULFURE DE MERCURE.

$(C^4H^3HgO^4)HgS$.
$(C^2H^3O^2)^2Hg,HgS$.

Suivant Palm, lorsqu'on ajoute de l'hydrogène sulfuré à une solution d'acétate mercurique, il se forme un précipité qui disparaît par l'agitation; si la dissolution est suffisamment concentrée, le composé formé se dépose à l'état cristallisé.

On obtient facilement encore cette combinaison, en ajoutant à une dissolution, chaude et concentrée, d'acétate mercurique du sulfure de mercure récem-

ment précipité; tant que celui-ci se dissout, on étend la liqueur de son volume d'alcool à 90 degrés et on l'abandonne ainsi pendant quelques jours.

La combinaison d'acétate et de sulfure, qui se dépose, est en tables blanches, quadratiques, microscopiques, brillantes; elle se dissout sans décomposition dans 12 parties d'eau froide; à l'ébullition elle se dédouble en sulfure mercurique et acétate basique de mercure.

L'alcool et l'éther ne l'altèrent point à froid, mais ils la décomposent à l'ébullition.

L'ammoniaque détermine dans les solutions de ce sel la formation d'un composé amidé de couleur orangée, ayant pour formule :

$$C^4H^3HgO^4,(NH^2Hg),2HgS.$$

COMBINAISON D'ACÉTATE MERCURIQUE ET DE CYANURE DE MERCURE.

On l'obtient en cristaux blancs par l'évaporation d'une dissolution de cyanure de mercure dans l'acide acétique (Johnston).

ACÉTATE D'ARGENT.

$$C^4H^3AgO^4.$$
$$C^2H^3AgO^2.$$

On le prépare aisément par double décomposition, suivant Wetzlar, en mêlant des solutions concentrées de nitrate d'argent et d'acétate de soude; la masse, comprimée dans un nouet de linge, est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. On l'obtient encore en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide acétique étendu.

Ce sont des lames nacrées, flexibles, noircissant à la lumière; densité à 15 degrés = 3,128 (Liebig et Redtenbacker).

Ce sel ne dissout que dans 100 parties d'eau froide; il est assez soluble dans l'eau bouillante.

Les dissolutions chauffées, à 175 degrés en vase clos, donnent de l'acide acétique, du gaz carbonique pur, de l'argent cristallisé et de l'argent filiforme; elles sont relativement stables, car après cinquante heures de chauffe, il reste encore de l'acétate indécomposé (Riban).

L'hydrogène libre et d'autres corps métalliques réduisent l'acétate d'argent avec dépôt de métal.

Le chlore produit avec lui une vive réaction; il se forme, en même temps que du chlorure d'argent, du chlorure de chloracétyle, résultant de l'action du chlore sur l'anhydride acétique qui prend d'abord naissance (Krutwig).

Le brome donne du bromure d'argent, de l'acide carbonique et très probablement du bromure de méthyle (Borodine). L'iode donne lieu à une réaction violente accompagnée de la formation d'acétate de méthyle, d'acide acétique, d'acide carbonique, d'acétylène et d'hydrogène (Birnbaum).

L'iodure de cyanogène produit de l'acide cyanacétique (Schützenberger).

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'acétate d'argent avec du soufre divisé, il se forme de l'acide acétique et du sulfure d'argent. Cette réaction commence même à froid (Filhol et Senderens).

ACÉTATE D'ARGENT DIAMMONIACAL.

$C^4H^3O^4Ag(AzH^3)^2$. En atomes : $C^2H^3O^2Ag(AzH^3)^2$.

Cette combinaison prend naissance, d'après M. A. Reychler, lorsque l'on chauffe l'acétate d'argent avec de l'alcool ammoniacal et que l'on ajoute de l'éther à la solution filtrée; on l'obtient encore en chauffant l'acétate d'argent dans un courant de gaz ammoniac sec ; l'absorption du gaz est très rapide et accompagnée de dégagement de chaleur.

L'ammoniaque est cependant assez faiblement retenue dans ce composé, car l'aldéhyde ajoutée à sa solution aqueuse s'en empare et il se dépose de l'acétate d'argent. Mais est-ce bien l'aldéhyde qui détermine le départ de l'ammoniaque ou bien la combinaison était-elle, au préalable, dissociée dans la dissolution ?

M. Reychler représente la constitution de ce sel par la formule suivante :

$$CH^3 - C \begin{cases} AzH^2 \\ OAzH^4 \\ OAg. \end{cases}$$

On n'a pas réussi à former un acétate d'argent monoammoniacal.

ACÉTATE DE RHODIUM.

$Rh^2O^3, 3C^4H^3O^3 + 5HO$.

On le prépare en dissolvant le sesquioxyde de rhodium, récemment précipité, dans l'acide acétique; la solution est jaune; évaporée au bain-marie, elle forme une masse amorphe, transparente, jaune orange, fragile, non déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool (Claus).

BIBLIOGRAPHIE

ACÉTATES.

Afvedson. — Acétate de lithine. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e *aufl.*, I, 633.
Ancelin. — Acétate de soude. *Compt. rend.*, XCIII, 309.
Balard. — Acétate d'alumine. *Bull. Soc. chim.*, XIV, 353.
Baumaher. — Acétate de soude. *Journ. f. prakt. Chem.*, CIV, 449 et *Jahresb.*, 1868, 41.
Béchamp. — Fermentation de l'acétate de soude. *Compt. rend.*, LXXI, 69.
— Action des acides anhydres sur les bases anhydres, acétates. *Ann. chim. et phys.* [5], XII, 504.

Becquerel (E.). — Acétates d'uranium, phosphorescence. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVII, 565.
Becquerel (H.). — Sous-acétate de plomb. Pouvoir rotatoire magnétique. *Ann. chim. et phys.* [5], XII, 34.
Bernhardi. — Acétate de cuivre. *Journ. de Schweig.*, IV, 23.
— Acétate de baryte. *Journ. für Chem. u. Phys.* de Schweiger, IV, 35.
Berthelot. — Acétate mercurique. *Ann. chim. et phys.* [5], XXIX, 352 et 359.
— Acétate d'ammoniaque. *Bull. Soc. chim.*, XXII, 440 et XXIV, 107.
— Acétate de soude. *Compt. rend.*, LXXVII, 975.
— Chaleur de formation, de dissolution et d'hydratation des acétates. *Compt. rend.*, LXXVII, 24 à 32 et 975.
— Acétates acides de soude. *Ann. chim. et phys.* [4], XXX, 475 et 528.
— Déplacement de l'acide acétique des acétates par les acides. *Ibid.*, 511, 512, 527.
— Acétate ferrique. *Ann. chim. et phys.* [4], XXX, 171.
— Acétate de soude. Influence du temps sur sa décomposition. *Ann. chim. et phys.* [4], XVIII, 153.
— Acétate de potasse et de soude. Chaleur de formation. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIX, 333 et 338.
— Acide acétique et acétates. Chaleur de formation et de dissolution, composition, etc. *Ann. chim. et phys.* [5], IV, 95, 118, 119, 122, 127, 128, 130, 182, 208.
— Recherche sur les acides gras et leurs sels alcalins. Acétates alcalins, triacétate de soude. *Ann. chim. et phys.* [5], VI, 327 et 333.
— Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau (acétates). *Ann. chim. et phys.* [5], VI, p. 335 et suiv., 342, 347, 451.
— Biacétate de soude. Chaleur de formation. *Ann. chim. et phys.* [5], XVII, 134.
— Acétates. Décomposition par la chaleur. *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 161 et 158.
— Acétate de zinc. *Ann. chim et phys.* [4], XXX, 190.
— Acétate de soude anhydre, chaleur d'hydratation. *Ann. chim. et phys.* [4], XXX, 472.
Berthelot et de Saint-Martin. — Acétates acides de soude, décomposit. par l'eau. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVI, 442 et 443.
— Acétate de soude dissous. Action des acides. *Ann. chim. et phys.* [4], XXVI, 458.
Berthollet. — Acétate d'ammoniaque *in* Statique chimique.
Berzelius. — Acétate d'ammoniaque. *Trait. de chim.*, 2e édit. française, III, 304.
— Acétate d'antimoine. *Trait. de chim.*, 2e édit. française, IV, 462.
— Acétate de plomb. *Ann. de chim.*, XCIV, 298.
— Acétate cuivreux et acétates cuivriques. *Gmel. Handb.*, *4 aufl.*, *Org. Chem.*, I, 653 et *Traité de chimie de Berzelius*, 2e édit. française, IV, 158 et 174.
— Acétate de cuivre. *Poggend. Annalen*, II, 233.
— Acétate de potasse. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 631.
— Acétates divers. *Trait. de chim.*, 2e édit. française.
Birnbaum. — Acétate d'argent. *Ann. Chem. und Pharm.*, CLII, 111.
Birnbaum et Gaier. — Acétate d'argent. *Deuts. chem. Gesells.*, 1880, 1270.
Bischof. — Acétate de plomb. *Journ. prakt. Chem.*, VII, 181.
Bödecker. — Densités d'acétates. *Jahresb. Ann.*, 1860, 17.
— Acétate de baryte, acétate de zinc, p. spéc. *Jahresb.*, 1860, 17.
Bolte. — Acétate de fer. *Pharm. Centralblat.*, 1852, 559.
Borodine. — Acétate d'argent. *Ann. Chem. und Pharm.*, CIX, 121 et *Jahresb.*, 1861, 439.
Böttger. — Acétate de soude. *Journ. prakt. Chem.*, CI, 288.
Braconnot. — Vert de Schweinfurt. *Ann. chim. et phys.* [2], XXI, 53 et *Schweig. Journ.*, XXXVI, 314.
Brewster. — Acétate de cuivre, dichroïsme. *Ann. chim. et phys.* [5], XV, 408.
— Acétate de cuivre et de chaux. *Journ. de Schweiz.*, XXXIII, 342.
Brooke. — Forme cristalline de l'acétate de soude. *Annals. of philos.*, XXII, 39.
— Acétate de baryte. Forme cristalline. *Annals of philos.*, XXIII, 365.
— Acétate de cuivre, forme cristalline. *Annals of philos.*, VI, 39.
— Acétate de strontiane. *Annals of philos.*, XXIII, 288.
— Acétate de zinc. *Annals of philos,*, XXII, 39.
— Acétate de plomb. *Annals of philos.*, XXII, 374.
Buchner. — Acétate de potasse. *Ann. Chem. und Pharm.*, LXXVIII, 203.
— Acétate d'alumine. *Ann. Chem. und Pharm.*, LIII, 354.
Bucholz. — Acétate de baryte. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 634.
Buignet. — Densités d'acétates. *Journ. de pharm.*, XL, 161, 337.
Carius. — Acétate et chlorure de plomb. *Ann. Chem. und Pharm.*, CXXV, 87 et *Ann. chim. et phys.* [3], LXVIII, 207.

CAZENEUVE. — Décomposition de l'acétate de cuivre par l'eau. *Compt. rend.*, LXXXIX, 525.
CHAPMAN et MILES SMITH. — Acétate de potassium et de plomb. Action du Br, du Cl. *Journ. chem. Soc.*, VII, 185 et *Bull. Soc. chim.*, XII, 460.
CHENNEVIX. — Acétate de baryte, décomposition par la chaleur. *Ann. de chim.*, LXIX, 5.
CHYDENIUS. — Acétate de thorium. *Bull. Soc. chim.*, I, 133.
CLAUS. — Acétate de rhodium. *Journ. prakt. Chem.*, LXXX, 282 et *Rép. chim. pure*, 1861, 128.
CLÈVE. — Acétate de lanthane. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 199.
— Acétate de didyme. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 249.
— Acétate de thorium. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 122.
— Acétate de samarium. *Bull. Soc. chim.*, XLIII, 171.
CLÈVE et HŒGLUND. — Acétate d'yttrium et d'erbium. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 294.
COULON. — Acétate de cuprico-ammonium. *Ann. de chim.* [1], XCVI, 327.
CZUDNOWICZ. — Acétate de cérium. *Journ. prakt. Chem.*, LXXXII, 277 et *Rép. chim. pure*, 1862, 6.
— Acétate de lanthane. *Journ. prakt. Chem.*, LXXX, 31.
DAVY. — Acétate ferreux. *Gmel. Handb.*, 4e *aufl.*, *Org. Chem.*, I, 650.
DEBBITS. — Décomposition de quelques acétates en dissolution. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 820, et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 490.
— Action dissolvante de quelques acétates sur le sulfate de plomb. *Maandblad voor Natuurwents*, III, 127 et *Bull. Soc. chim.*, XX, 258.
DECHARME. — Acétate d'ammoniaque, de cuivre. Ascension dans les tubes capillaires. *Ann. chim. et phys.* [5], I, 187, 192.
DELAFONTAINE. — Acétate de terbium, *Ann. chim. et phys.* [5], XIV, 244.
DESCLOIZEAUX. — Acétate de plomb, cristallographie.
DESTOUCHES. — Acétate de potasse. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 631.
DETMER. — Biacétate de potasse. *Philos. Magazine*, année 1841.
DITTE. — Acétate stanneux. *Ann. chim. et phys.* [5], XXVII, 155.
DÖBEREINER. — Acétate de potasse. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XIV, 209.
— Acétate de soude. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 632.
— Acétate de plomb. *Schweig. Journ.*, XVII, 256.
DUCLA. — Acétate d'alumine. *Compt. rend.*, LXXXIV, 949.
DUMAS. — Décomposition des acétates alcalins. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 93.
— Acétate de potasse, son action sur la fermentation. *Ann. chim. et phys.* [5], III, 103.
— Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acétate d'ammoniaque. *Compt. rend.*, XXV, 383.
DUSART. — Acétate de chaux. *Ann. chim. et phys.* [3], XLV, 339.
EDER. — Acétate de cuivre. *Deuts. Chem. Gesells.*, 1880, 500.
EHRMANN. — Vert de Schweinfurth. *Ann. Chem. und Pharm.*, XII, 92.
ERK. — Acétate de cérium. *Zeitsch. Chem.*, VII, 109 et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 86.
ETARD. — Acétochromate de chrome. *Compt. rend.*, LXXXIV, 127.
ETTLING. — Acétate de cuivre et de chaux. *Ann. Chem. und Pharm.*, I, 296.
FAVRE et SILBERMANN. — Acétates. Chaleur de formation. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVII, 418.
FAVRE et VALSON. — Densité des solutions d'acétate de soude. *Compt. rend.*, LXXIX, 974.
FIELD. — Acétate de cuivre. *Journ. chem. Soc.*, XI, 575 et *Jahresb.* (1873), 279.
FILHOL et SENDERENS. — Acétate d'argent et soufre. *Compt. rend.*, XCIII, 152.
FISCHER (N.). — Acétate stanneux. *Karstner's Arch.*, IX, 347.
FISCHER. — Acétate de peroxyde de plomb. *Journ. de Schweiger*, LIII, 124
FITTIG (R.). — Distillation de l'acétate de chaux. *Ann. Chem. und Pharm.*, CX, 17 et *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 238.
FITZ. — Forme cristalline de divers sels doubles des acétates. *Deuts. chem. Gesells.*, 1880, 1312 et *Jahresb.*, 1880, 762.
FRANCHIMONT. — Acétate de zinc. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 11 et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 511.
FRANZ (B.). — Densité des solutions d'acétates. *Journ. prakt. Chem.* [2], V, 274 à 308 et *Jahresb.*, 1872, 51 et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 522.
FRESÉNIUS. — Analyse du pyrolignite de chaux. *Dinglers. polyt. Journ.*, CCXIII, 452 et *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 41.
FRIEDEL. — Forme cristalline de l'acétate de cupri-coammonium. *Bull. Soc. chim.*, 1861, 113.
FRITSCHE. — Combinaison d'acétate de chaux et de chlorure de calcium. *Pogg. Ann.*, XXVIII, 123.
FROMMHERZ. — Acétate de manganèse. *Schweigers Journ.*, XLIV, 335.
GAY-LUSSAC. — Acétate de cuivre. *Ann. chim. et phys.* [2], XXXVII, 335.
— Acétate d'alumine. *Ann. chim.* [1], LXXIV, 193 et *Ann. chim. et phys.* [2], VI, 201.
GAROT et STROMEYER. — Acétate mercureux et mercurique. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 660.

Gehlen. — Acétate de cuivre. *Gmel. Handb.*, 4e *aufl. Org. Chem.*, I, 656.
— Acétate de baryte. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 634.
Gehrardt. — Acétate de potasse et acide acétique anhydre. *Ann. chim. et phys.* [3], 37, 317.
Gérardin. — Solution acétate de soude dans alcool. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 158.
Gernès. — Acétates sursaturés. *Compt. rend.*, LX, 1027.
Gladstone (H.). — Équivalents de réfraction des acétates. *Phil. Mag.* [4], XXXVI, 311 et *Jahresb.* (1868), 119.
Grailich. — Acétates d'urane et de cobalt.
Grandeau. — Acétate de rubidium. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 234.
Grimdner. — Acétate de potasse. *Vogel. Arch. Pharm.* [2], XVI, 153.
Guignet. — Acétate de plomb. *Bull. Soc. chim.*, 1863, 114.
Hager. — Acétate mercurique. *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1878, 380 et *Jahresb.* (1878), 1077.
Haidinger. — Acétate de cadmium. *Wienn. Acad. Ber.*, XVI, 131.
Handl. — Combinaison d'acétate de chaux et de chlorure de calcium, forme cristalline. *Wienn. Acad. Ber.*, XLIII, 119 et *Jahresb.* (1861), 437.
— Acétate de cadmium, forme cristalline. *Wienn. Acad. Ber.*, XXXII, 253.
Harff. — Acétate mercureux. *Arch. pharm.*, V, 256.
Hartley. — Spectre d'absorption de l'acétate de cuivre. *Chem. News.*, XXIX, 148 et *Jahresb.* (1874), 97.
Hauer. — Acétate de magnésie. *Jahresb.* (1855), 501.
— Acétonitrate de strontiane. *Journ. prakt Chem.*, LXXIV, 431 et *Rép. chim. pure*, 1858-59, 125.
Hausmann. — Acétate stanneux. *Scherer's Journ.*, II, 528.
Heintz. — Acétate de soude et chlorure de soufre. *Poggend. Ann.*, XCVIII, 458 et *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 487.
Hirtzel. — Acétate de mercure ammonium. *Zeitschr. pharm.* (1851), 2.
Hittorf. — Acétate d'argent, électrolyse. *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 277.
Hochstetter. — Acétate de manganèse. *Jahresb.* (1855), 802.
Ingenhœs. — Diffusion de l'acétonitrate de baryum et de l'acétochlorure de calcium. *Deutsch. chem. Gesells.*, XII, 1678 et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 230.
Jacquelain. — *Compt. rend. des travaux de chimie de Gehrardt*, 1851, 1.
Jansson. — Acétate de fer. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXIX, 193.
Jeannel. — Acétate de soude et de plomb. *Compt. rend.*, LXII, 834.
Joulin. — Acétate de manganèse. *Ann. chim. et phys.* [4], XXX, 274.
John. — Acétate de manganèse. *Gmel. Handb.*, 4e édit., *Org. Chem.*, I, 639.
Johnston. — Combinaison d'acétate mercurique et de cyanure de potassium. *Phil. Transact.*, 1839, 116.
Jolin. — Acétate de cérium. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 540.
Kempf et Kolbe. — Électrolyse des acétates. *Journ, für prakt. Chem.*, IV, 46 et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 272.
Klauer. — Acétate de manganèse. *Gmel. Handb.*, 4e édit., *Org. Chem.*, I, 639.
Kolbe. — Électrolyse des acétates. *Ann. Chem. und Pharm.*, LXIX, 257.
Kopp. — Forme cristalline de l'acétate de soude. *Einleit. in die Kryst.*, 310.
Kopp (H.). — Acétate de plomb. *Einleit in die Krystall.*, 310.
— Acétate de cuivre et de chaux. *Einleit in die Krystall.*, 164.
Kraft. — Acétate de plomb. *Rép. de chim. appliquée*, I, 1859, 324.
— Acétones par l'acétate de baryte et sels des acides gras. *Deuts. chem. Gessell.*, 1882, 1707.
Kraut. — Acétate d'ammoniaque. *Arch. pharm.* [2], CXVI, 38.
Krutwig. — Acétate d'argent, action du chlore. *Belg. Acad. Bull.* [3], III, 174, et *Jahresb.* (1882), 816.
Kubel. — Acétate de magnésie. *Deuts. chem. Gesells.*, XV, 684 et *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 477.
Kuhlmann fils. — Acétate de thallium. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 433.
Kuhn. — Acétate de plomb. *Schweig. Journ.*, LXI, 236.
Kundig. — Acétate d'ammoniaque. *Ann. Chem. und Pharm.*, CV, 277.
Lade. — Acétate de chaux. *Jahresb.* (1860), 308.
Lang. — Acétate de chaux et de cuivre. Conductibilité calorifique. *Pogg. Ann.*, CXXVIII, 169 et CXXXV, 29.
Lange. — Acétate de cérium. *Journ. prakt. Chem.*, LXXXII, 129, et *Rép. chim. pure*, 1861, 471.
Larocque. — Acétate de zinc. *Recueil des trav. de la Soc. d'émulat. pour les sc. pharm.*, janvier 1847, 54.
Lassone. — Acétate d'ammoniaque. *Journ. de Grell.*, V, 71.

LASSONE. — Acétate cuivreux. *Gmel. Handb.*, 4e *aufl.*, *Org. Chem.*, I, 653.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Acétate de gallium. *Compt. rend.*, XCIII, 817.
LEEDS. — Acétate d'ammoniaque. *Jahresb.* (1874), 100.
LEGRAND. — Point d'ébullition des solutions d'acétates. *Ann. chim. et phys.* [2], LIX, 439 et suivantes.
LENSSEN. — Acétate d'alumine. *Journ. prakt. Chem.*, LXXXV, 89 et *Rép. de chim. appliq.*, 1862, 242.
LESCŒUR. — Biacétate de thallium. *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 516.
— Déplacement mutuel des acides acétique et formique. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 259.
— Triacétates de potasse et de soude. *Compt. rend.*, LXXVIII, 1046.
— Mouvement giratoire des sels des acides gras. *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 270.
— Biacétate de lithine. *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 517.
LIEBIG. — Acétates. Déplacement de l'acide. *Ann. Chem. und Pharm.*, LXXI, 355.
— Acétate d'ammoniaque. *Gmel. Handb.*, 4e édit., *Org. Chem.*, I, 629.
— Acétate ferreux. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e *aufl.*, I, 650.
LIEBIG et REDTENBACHER. — Acétate d'argent. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXVIII, 131.
— Acétate d'argent. Poids spécifique. *Ann. chim. et phys.* [4], VI, 124.
LŒWAL. — Acétate chromeux. *Ann. chim. et phys.* [3], XL, 52.
LŒWE. — Acétate basique de plomb. *Journ. prakt. Chem.*, XCVIII, 385, et *Jahresb.* (1866), 235; *Bull. Soc. chim.*, VII, 249, 490.
LUCIUS. — Acétonitrate de baryte. *Ann. Chem. und Pharm.*, CIII, 113.
LUTSCHAK. — Acétate de zinc et ammoniaque. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 30 et *Bull. Soc. chim.* XVII, 161.
MAQUENNE. — Acétate de manganèse. *Compt. rend.*, XCIV, 796.
MARBACH. — Pouvoir rotatoire de l'acétate d'urane et de soude. *Pogg. Ann.*, 1854 et *Ann. chim. et phys.* [3], XLIV, 45 et 47.
MARIGNAC. — Acétate ferreux. Forme cristalline. *Jahresb.* (1855), 502.
— Chaleur spécifique des solutions des acétates. *Ann. chim. et phys.* [5], VIII, 419.
MARX. — Acétate de potasse, de plomb, etc. *Journ. prakt. Chem.*, XXII, 142.
MATTEUCCI. — Acétate de plomb. *Schweig. Journ.*, LXIII, 236.
— Acétate de plomb. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., 646, et *Ann. chim. et phys.* [2], XLVI, 429.
MAYER. — Acétate ferrique. *Neues Jahresb. pharm.*, VI, 185.
MELSENS. — Biacétate de potasse. *Compt. rend.*, XIX, 611.
MEYER (E.). — Acétate d'indium. *Ann. Chem. und Pharm.*, CL, 137 et *Bull. Soc. chim.*, XII, 233.
MITSCHERLICH. — Acétates de baryte, de strontiane et de plomb. *Gmel. Handb.*, 4e *aufl.*, IV, 634 et 642.
MOHR. — Acétate d'ammoniaque. *Ann. Chem. und. Pharm.*, XXXI, 277.
— Action de l'acide carbonique sur les solutions des acétates. *Liebig's ann. Chem.*, CLXXXV, 286 et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 256.
MORVEAU. — Acétate stanneux. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 641.
NACHBAUR. — Acétate de chaux. *Rép. chim. pure*, 1858-59, 517.
NICKLÈS. — Acétate de plomb. *Rép. chim. pure*, 1863, V, 256 et *Compt. rend.*, LVI, 388.
ORDWAY. — Acétate basique de chrome. *Rapp. annuel de Kopp et Will* (1858), 113.
OSANN. — Acétate de potasse. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 631.
OUDEMANS. — Acétate de plomb. *Zeitschr. anal. Chem.* (1868), 419.
— Acétate de fer. *Rép. chim. appliquée*, 1858-59, 177.
PAGLIANI. — Acétate de soude. Chaleur spécifique. *Jahresb.* (1882), 101 et *ibid.*, 106.
PALM. — Combinaison d'acétate mercurique et de sulfure de mercure. *Jahresb.* (1862), 220.
PARKMAN. — Acétate de cuivre. *Chem. News*, VI, et *Rép. chim. pure*, 1862, 414.
PATROUILLARD. — Acétate de magnésie. *Compt. rend.*, LXXXIV, 553.
PAYEN. — Acétates de plomb. *Ann. chim. et phys.* [2], LXV, 239; LXVI, 37 à 43; [4], VIII, 302.
PÉAN DE SAINT-GILLES. — Acétate de cuivre. *Ann. chim. et phys.* [3], XLII, 24.
— Acétate ferrique. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVI, 53.
PÉLIGOT. — Acétate chromeux. *Ann. chim. et phys.* [3], XII, 541.
— Acétate d'urane. *Compt. rend. de l'Acad.*, XII, 735 et *Ann. chim. et phys.* [3], XX, 331 et 342.
PELOUZE. — Acétate de potasse. *Ann. chim. et phys.* [2], L, 318.
PERSOZ. — Acétates alcalins, action de la chaleur. *Compt. rend.*, IV, 468.
PFANKUCH. — Acétate de baryte, action du soufre. *Journ. prakt. Chem.*, nouv. sér., VI, 97, et *Ann. chim. et phys.* [5], I, 556.
PHILLIPS. — Acétate de cuivre. *Schweig. Journ.*, XXXVI, 356.
PINCUS. — Acétate d'urane. Dosage de l'acide phosphorique. *Journ. prakt. Chem.*, LXXVI, 104 et *Rép. chim. pure*, 1859, 300.

PLEISCHL. — Acétate de lithine. *Zeitschr. f. phys. u. verw. Wissensch.*, IV, 108.
PLÖCHL. — Combinaison d'acétate et de formiate de plomb. *Deutsch. chem. Gesells.*, XIII, 1645, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 1645.
POGGIALE. — Acétate et chlorure de plomb. *Compt. rend.*, XX, 1180.
POPP. — Acétate d'yttrium. *Ann. Chem. und Pharm.*, CXXXI, 179 et *Bull. Soc. chim.*, III, 124.
PROUST. — Acétate de cuivre. *Ann. de chim.* [1], XXXII, 26.
— Acétate mercureux. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 660.
RAMMELSBERG. — Acétate de manganèse. *Jahresb.* (1853), 437.
— Acétate de lithine. *Ann. Chem. und Pharm.*, LXVI, 79.
— Acétate de plomb. *Pogg. Annalen*, XC, 25 et XCIV, 507.
— Acétate de cuivre, de potasse, de baryte, de zinc, de nickel, de cobalt. *Pogg. Annalen*, XC, 25; XCIV, 507, et *Jahresb.* (1855), 15 et 503.
— Acétate d'urane et acétates doubles d'urane. *Pogg. Annalen*, LVIII, 34, et *Pogg. Annalen*, CXLV, 158, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 209.
— Forme cristalline des acétates. Voy. son *Handb. J. Crystallogr. physica al chemie.* Abtheil II.
REINITZER. — Acétate de chrome, d'alumine, de fer. *Monit. scient. de Quesneville*, 1882, 941.
REISCHAUER. — Acétate de soude. *Ann. Chem. und Pharm.*, CXV, 116, et *Rép. chim. pure*, 1861, 66.
REYCHLER. — Acétate d'argent ammoniacal. *Deuts. chem. Gesell.*, XVII, 41, et *Bull. Soc. chim.*, XLII, 453.
REYNOSO. — Acétate de cuivre. *Jahresb.* (1855), 271.
RIBAN. — Décomposition des acétates métalliques par l'eau. *Compt. rend. de l'Acad.*, XCIII, 1140.
— Acétates alcalins, action sur le chlorhydrate de térébenthène. *Ann. chim. et phys.* [5], VI, 30.
RICHE. — Électrolyse de l'acétate de plomb et de l'acétate de cuivre. *Ann. chim. et phys.* [5], XIII, 522, 529.
RICHTER. — Acétate de baryte. *Dinglers polyl. Journ.*, CLXXXII, 174 et *Bull. Soc. chim.*, VI, 493.
ROORDA SMITH. — Acétate d'ammoniaque. *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 539.
ROSE. — Combinaison d'acétate mercurique et de sulfure de mercure. *Pogg. Ann.*, XIII, 69.
ROSENSTHIEL. — Acétates. Déplacement de l'acide par l'alizarine. *Ann. chim. et phys.* [5], VII, 549, 550, 554.
ROUSSIN. — Acétate de potasse. *Compt. rend.*, XLVII, 875.
ROUX. — Acétate de cuivre. *Revue scientifique*, XXIV, 5.
RÜDORFF. — Acétate de soude. *Deuts. chem. Gesells.*, 1869, 68 et *Pogg. Ann.*, CXVI, 62, et *Jahresb.* (1871), 35.
SACC. — Acétate de soude antiseptique. *Compt. rend.*, LXXV, 195.
SALOMON. — Détermination de l'acide acétique. *Dinglers polyt. Journ.*, CCXXXIV, 222.
SCHABUS. — Acétate de lithine. Acétate de nickel. *Jahresb.* (1854), 433.
— Acétate de cuivre et de chaux. *Sitzungsber. d. Acad. Wissensch. Wien*, 1850, 50 et *Jahresb.* (1854), 433.
SCHAFFGOTCH. — Acétate de potasse. *Pogg. Ann.*, CII, 293.
SCHANCH. — Acétate d'argent en photographie. *Rép. de chim. pure*, 1861, 81.
SCHEFFER. — Acétate de soude. *Deuts. chem. Gesell.*, 1882, 788 et *Jahresb.* (1882), 88.
SCHEURER-KESTNER. — Sels doubles de l'acétate ferrique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIII, 422 et LXVIII, 472 et suiv.
SCHIFF (H.). — Acétate de cuprico-ammonium. *Rép. de chim. pure*, 1862, 8, et *Compt. rend. de l'Acad.*, LIII, 410.
— Acétochlorure de fer; acétate et acétochlorure de chrome; acétosulfate de chrome. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVI, 136, 140, 147.
SCHINDLER. — Acétate de plomb. *Arch. pharm.* [2], XLI, 129.
— Acétate de zinc. *Mag. Pharm.*, XXXVI, 63.
SCHLAGDENHAUFEN. — Acétate de soude et de plomb; action du chlorure de soufre. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 299.
SCHLIEPER. — Acétate de baryte. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 634.
SCHÖNBEIN. — Acétates de peroxydes. *Rép. chim. pure*, 1859, 85.
SCHRODER. — Densité des acétates. *Journ. prakt. Chem.* [2], XIX, 266 à 294, et *Jahresb.* (1879), 34 et 38, et *Deuts. chem. Geselt.* (1881), 1607 à 1616, et *Jahresb.* (1881), 30 et suiv.
SCHULTZE. — Acétate de potasse; conservation des préparations microscopiques. *Zeits. anal. Chem.* (1872), 192.
SCHÜTZENBERGER. — Acétonitrate de chrome. *Bull. Soc. chim.*, IV, 86, et *Compt. rend.*, LXVI, 814.

SCHUTZENBERGER. — Acétate d'argent. *Compt. rend.*, LII, 135.
SÉNARMONT (DE). — Acétate de cuivre, dichroïsme. *Ann. chim. et phys.* [5], XV, 408.
SETSCHENOW. — Acétate de soude. *Deutsch. chem. Gesellsch.* (1875), 540, et *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 360.
SPRING (W.). — Acétate de potasse; fusion sous pression. *Ann. chim. et phys.* [5], XXII, 202.
STAEDEL. — Acétate de chaux. *Zeitschr. anal. Chem.*, II, 180, et *Jahresb.* (1863), 245.
STAS. — Solubilité du chlorure et bromure d'argent dans les solutions d'acétate de soude et de mercure. *Ann. chim. et phys.* [5], III, 182, 184, 186, 309.
STROMEYER. — Voyez aussi GAROT.
TADDEI. — Acétate de plomb. *Jahresb.* (1847-48), 548.
THOMPSON. — Biacétate de potasse. Voy. LIEBIG, *Trait. de chim. organique*, I.
TROMSEN (J.). — Chaleur de formation et dissolution des acétates. *Deuts. chem. Gesells.*, 1873, 710, et *Jahresb.* 1873, 67.
— Acétate d'ammoniaque. *Schweig. Journ.*, XXIX, 94.
THOREY. — Acétate d'alumine. *Russ. Zeitschr. Pharm.*, X, 321, et *Jahresb.* (1871), 285.
TISSIER (CH.). — Acétate d'alumine. *Compt. rend.*, XLVII, 931.
TOMASSI. — Acétate de cuivre. *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 257.
— Action des acétates sur l'iodure de plomb. *Ann. chim. et phys.* [4], XXV, 168.
TOMLIMSON. — Acétate de soude, XVIII, 2 et *Jahresb.* (1868), 43.
TROMMSDORFF. — Acétate de potasse. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 630.
TROOST. — Combinaison de l'acide acétique avec le gaz ammoniac. *Compt. rend.*, XCIV, 791.
— Acétate de lithine. *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 143.
TUPPUTI. — Acétate de nickel. *Ann. de chim.*, LXXVIII, 164.
UNVERDOBEN. — *Pogg. Ann.*, II, 551.
— Acétate de cuivre. *Pogg. Ann.*, II, 53.
VILLIERS (A.). — Acétates acides. *Compt. rend.*, LXXXIV, 774 et *ibid.*, LXXXV, 755 et 1234.
VIOLETTE (H.). — Acétate de soude, etc. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIII, 306.
VOGEL. — Acétate de cuivre. *Journ. prakt. Chem.*, XXIX, 280.
— Acétate de chaux. *N. Répert. pharm.*, IX, 97, et *J. Pharm.* [3], XXXVIII, 75.
VÖLCKEL. — Acétate de zinc. *Ann. Chem. und Pharm.*, XXXIV, 220.
— Acétate de plomb. *Pogg. Ann.*, LVIII, 141.
WAGNER. — Acétate d'alumine. *Bull. Soc. chim.*, III, 463.
WALCHNER. — Acétate de plomb. *Schweig. Journ.*, XLVIII, 257.
WALTER CRUM. — Acétate d'alumine. *Ann. Chem. und Pharm.*, XIII, 156, et *Ann. chim. et phys.* [3], XLI, 185.
WENZEL. — Acétate stannique. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 632.
— Acétate de cobalt. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 652.
— Acétate de soude. *Gmel. Handb. org. Chem.*, I, 632.
— Acétate de magnésie. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 635.
WERNER. — Acétate de cuivre. *Monit. scientifique*, XI, 496.
WERTHEIM. — Acétates d'urane et acétates doubles d'urane. *Ann. chim. et phys.* [3], XI, 49 et suiv.
WESELSKY. — Acétate double d'urane. *Sitzungsb. akad. Wissench.*, XXX, et *Rép. chim. pure*, 1859, 177.
WESTENDORF. — Acétate mercureux. *Gmel. Handb. org. Chem.*, 4e édit., I, 660.
WETZLAR. — Acétate d'argent. *Schweig. Journ.*, L, 105.
WIEDEMANN. — Dissociation de l'acétate de fer. *Jahresb.* (1878), 128.
— Acétate de soude. *Jahresb.* (1882), 39.
WILLIAMSON. — Acétate de chaux; formation d'aldéhydes. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVIII, 118.
WILLM. — Acétate de peroxyde de thallium. *Ann. chim. et phys.* [4], V, 76.
WINCKELBLECH. — Acétate de cobalt. *Ann. Chem. und Pharm.*, XIII, 260.
WITTSTEIN. — Acétate de plomb. *Ann. Chem. und Pharm.*, XVII, 37.
WŒHLER. — Acétate de cuivre. *Pogg. Ann.*, XXXVII, 160.
WŒHLER et HÜTTEROTH. — Combinaison d'acétate de cuivre et de bichlorure de mercure. *Ann. Chem. und Pharm.*, LIII, 142.
WOHLER. — Acétate de plomb. *Ann. Chem. und Pharm.*, XXIX, 63
ZÉPHAROVICH. — Acétonitrate de strontiane; forme cristalline. *Wienn. Acad. bericht.*, XLI, 517, et *Jahresb.* (1860), 309.
ZETTNOW (E.). — Acétate de soude. *Pogg. Ann.*, CXLII, 306, et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 105.

---

§ 5.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE.

Équiv............... $C^4H^3ClO^4$.
Atom............... $CH^2Cl — CO^2H$.

L'acide monochloracétique a été isolé, en 1844, par Leblanc, qui l'obtient en faisant réagir à l'ombre le chlore sur l'acide acétique.

Modes de formation. — L'acide monochloracétique se forme encore: dans l'action du chlore sur l'anhydride acétique (Gal), dans celle de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré (Wurtz), ou sur le bromure d'acétyle chloré (Gal); en faisant réagir l'acide hypochlorique sur l'éthylène, ce qui produit d'abord du chlorure d'acétyle chloré que l'on transforme par l'eau en acide trichloracétique (Fürst); lorsqu'on traite par le pentachlorure de phosphore le glycolate ou le lactate d'éthyle (L. Henry); en oxydant la dichlorhydrine par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (Claus et Nahmacher, Hormann); dans l'oxydation du chloronitrate d'éthylène par l'acide azotique (Hondy). Son éther éthylique se produit dans l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène bichloré (Geuther et Brockoff).

Préparation. — Leblanc obtenait l'acide monochloracétique en faisant passer, à l'ombre, un courant de chlore sec dans de l'acide acétique cristallisable; l'action est fort lente même à 100 degrés; après avoir chassé le chlore en excès par un courant de gaz carbonique, on isole l'acide par fractionnement.

Hoffmann le prépare, plus facilement, en faisant arriver du chlore dans l'acide acétique cristallisable, chauffé, à 120 degrés, dans une cornue placée dans un bain saturé d'azotate de soude, et exposée, pendant toute la durée de l'opération à l'action des rayons solaires directs ou réfléchis par un miroir; on met fin à l'action lorsque le chlore commence à se montrer dans la cornue et à se dégager. Le produit formé consiste, en grande partie, en acide monochloracétique; on le fractionne en recueillant ce qui passe entre 185 et 187 degrés. Maumené a trouvé que l'opération marche mieux avec de l'acide acétique étendu d'un peu d'eau.

On peut suppléer à l'absence de lumière solaire en ajoutant un peu d'iode, suivant les indications de Hugo Müller :

On introduit dans un matras à très long col, ou dans une cornue mise en rapport avec un réfrigérant à reflux, 1/2 litre d'acide acétique amené par un peu d'eau à la densité 1,065, on ajoute 40 à 60 grammes d'iode, on porte à l'ébullition et l'on fait passer, pendant longtemps, un courant de chlore sec.

L'action du chlore ne devient énergique qu'au moment où l'iode est transformé en perchlorure. Si le courant est modéré, la totalité du chlore est absorbée et il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique. Lorsque le courant est trop lent, on constate bientôt la mise en liberté d'une partie de l'iode, qui se sublime dans le col de l'appareil. En accélérant le dégagement, cet iode passe à l'état de protochlorure, qui s'écoule et retombe dans le vase, où il se transforme de nouveau en perchlorure et l'action recommence. Ces phénomènes donnent un moyen de régulariser l'opération.

Après avoir prolongé l'action du chlore pendant plusieurs jours (soixante heures au plus), on interrompt le courant et l'on maintient l'ébullition du liquide jusqu'à ce que les vapeurs présentent une couleur violette, due à de l'iode libre ; on laisse refroidir, on décante et distille. Lorsque la température a atteint 180 degrés, la majeure partie de l'iode se trouve éliminée avec l'acide acétique non altéré, que l'on peut soumettre de nouveau à l'action du chlore. La partie qui distille de 180 à 188 degrés cristallise par refroidissement, c'est de l'acide monochloracétique, que l'on purifie par des distillations et des cristallisations répétées.

Un des inconvénients de ce procédé de préparation, c'est qu'il se forme toujours une certaine quantité d'acide iodacétique, décomposable par la chaleur, aussi voit-on apparaître des vapeurs d'iode pendant les distillations. On peut se débarrasser de l'acide iodacétique par des distillations successives, ou en le décomposant par un peu d'acide iodhydrique concentré.

La quantité de liquide qui, dans cette préparation, passe au-dessus de 188 degrés est variable ; dans les meilleures conditions, elle est égale à celle de l'acide monochloracétique; elle consiste en quelques produits acétiques iodés et surtout en acide bichloracétique, dont la proportion est d'autant plus grande, que le courant de chlore a été plus longtemps prolongé, car l'acide monochloracétique paraît se chlorer bien plus facilement que l'acide acétique lui-même. C'est pour cela qu'il est bon d'arrêter le courant de chlore après un temps convenable, soixante heures au plus, pour les quantités de matière ci-dessus indiquées. Les produits passant au delà de 188 degrés sont utilisés pour l'extraction de l'acide dichloracétique.

Un bon procédé pour préparer promtement l'acide monochloracétique parfaitement pur, consiste, suivant M. Gal, à faire passer un courant de chlore sec dans de l'acide acétique anhydre, placé dans une cornue munie de son récipient refroidi et chauffé à 100 degrés au bain-marie ; on recueille dans le récipient un liquide fumant, chlorure d'acétyle, tandis que la cornue renferme une masse cristalline, l'acide monochloracétique, dont il est facile d'éliminer, par la chaleur, le chlorure d'acétyle beaucoup plus volatil. Il ne se dégage point d'acide chlorhydrique dans cette réaction :

$$C^8H^6O^6 + 2Cl = C^4H^3O^2Cl + C^4H^3ClO^4.$$

Claus et Nahmacher obtiennent l'acide monochloracétique par une oxydation avancée de la dichlorhydrine, ils estiment que c'est le meilleur mode de préparation de cet acide. Ils versent peu à peu la dichlorhydrine, que l'on obtient facilement par le procédé de Carius, dans un mélange chaud de bichro-

mate de potasse et d'acide sulfurique; quand l'oxydation est terminée, on épuise par l'éther le liquide refroidi, on distille l'éther et l'on neutralise le résidu par du carbonate de plomb. Le chloracétate de plomb cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée en lamelles nacrées.

Propriétés. — L'acide monochloracétique cristallise, tantôt en aiguilles, tantôt en tables rhomboïdales. D'après Louguinine, il paraît exister sous deux états isomériques; obtenu d'abord à la distillation en cristaux translucides, il passe ensuite, à l'abri de l'humidité, à un état opaque où il ressemble à de la neige tassée; il redevient translucide après avoir été fondu, pour passer de nouveau à l'état neigeux.

Il fond à 45-47 degrés (Hoffmann), à 45 degrés (Gal), et suivant Maumené, bien au-dessous de cette température.

Il bout à 185-187°,5 sous la pression de 755^{mm},7 (Hoffmann), à 185 degrés (Gal), à 188 degrés (Cahours), et se sublime en longues aiguilles, au voisinage de son point d'ébullition.

Son poids spécifique, à l'état liquide, à 73 degrés, est 1,3947 (Hoffmann).

Il est sans odeur à froid, mais ses vapeurs sont très irritantes. Cahours a trouvé pour la densité de sa vapeur:

A 203°	3,810
A 240°	3,445
A 270°	3,283
Densité théorique	3,278

L'acide monochloracétique corrode la peau et produit des ampoules, comme tous les autres dérivés chlorés de l'acide acétique. Exposé à l'air, il tombe en déliquescence; il se dissout très facilement dans l'eau en produisant un abaissement de température; il ne précipite pas les solutions d'azotate d'argent. C'est un acide fort, décomposant les carbonates pour former des monochloracétates. Sa combinaison avec la soude dégage, tout dissous, 14^{Cal},354 (Louguinine).

L'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique, amalgame de sodium) le transforme en acide acétique.

L'acide monochloracétique est moins stable en présence de l'eau qu'on ne l'admet généralement; en effet, si l'on fait bouillir pendant quelques heures, au réfrigérant ascendant, une solution moyennement concentrée de cet acide, celui-ci se transforme presque entièrement, sans produits secondaires, en acides glycolique et chlorhydrique (Fittig et Thomson, Thomson):

$$C^4H^3ClO^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^6 + HCl.$$

Buchanan a étudié cette décomposition par l'eau à diverses températures, en fonction du temps et de la quantité d'eau; il a trouvé, par exemple, à 100 degrés, pour une solution aqueuse dont la composition était $C^4H^3ClO^4 + 164H^2O^2$, les résultats suivants :

Temps de l'expérience.	Acide décomposé.
2 heures	6,0 p. 100
6 —	14,5
14 —	28,0
18 —	35,0
24 —	42,5
30 —	51,5
37 —	56,0
48 —	66,0
72 —	76,5
120 —	87,5
192 —	93,0
332 —	97,0
430 —	97,5

La transformation de l'acide monochloracétique en acide glycolique s'effectue aisément sous l'influence des alcalis (Hoffmann, Kekulé); les bases faibles agissent comme l'eau; avec la chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde de plomb, il se forme en outre beaucoup d'acide diglycolique et avec les oxydes de mercure et d'argent, en même temps que de l'acide glycolique, de l'acide oxalique (Heintz, Schreiber, Perkin et Duppa).

Les sulfhydrates de sulfure de potassium et de calcium donnent avec l'acide monochloracétique, commeproduit principal, de l'acide thiodiglycolique:

$$C^8H^6O^8S^2.$$

(Hemtz, Schrœber.)

Avec le nitrate de potasse on obtient du nitrométhane (Kolbe); avec le sulfite de soude, du sulfacétate de soude (Collmann).

L'acide sulfurique concentré n'agit pas sur l'acide monochloracétique, même à l'ébullition (Oppenheim).

Le tri et le pentachlorure de phosphore le transforment en chlorure de monochloracétyle (de Wilde, Gal).

Lorsqu'on traite l'acide monochloracétique par le sulfate d'argent, il se produit, en même temps que du chlorure d'argent, un acide particulier dont le sel se décompose, spontanément ou par une légère chaleur, avec séparation de sulfure métallique (Kämmerer).

Le pentasulfure de phosphore réagit avec dégagement d'acides chlorhydrique et sulfhydrique et formation de corps sulfurés indéterminés ; si l'on substitue à l'acide chloracétique, dans cette réaction, son éther éthylique, on obtient de l'hydrogène sulfuré, du sulfure d'éthyle et de l'éther dichlorothiacétique (J. Meyer).

Lorsqu'on chauffe l'acide monochloracétique avec une solution moyennement concentrée de cyanure de potassium, il se forme du chlorure de potassium et de l'acide cyanacétique; on sait que ce dernier peut être aisément transformé en acide malonique (H. Kolbe, H. Müller, Bourgoin).

L'acide monochloracétique chauffé avec l'acide sulfocyanique, engendre, avec dégagement d'acide chlorhydrique, du thiocarbonate de glycocole, $C^6H^5AzS^2O^6$; avec les sulfocyanates de potassium, de sodium, d'ammonium, la réaction est toute différente, il se produit de l'acide rhodanique, $C^6H^3AzS^4O^2$.

Chauffé avec le méthylate, l'éthylate, le phénate de soude, il engendre les acides méthyl, éthyl, phényl glycolique, désignés d'abord par Heintz sous les noms d'acide méthoxacétique, éthoxacétique, etc. Par l'action du pyrogallate de soude, il se produit de l'acide pyrogallotriglycolique (Giacosa).

L'eugénol, le thymol, l'orcine, réagissent sur l'acide chloracétique pour former les acides oxyeugénylacétique, oxythymylacétique et dioxyorcyldiacétique (Saarbach).

Avec l'ammoniaque l'acide monochloracétique donne le glycocolle (Cahours):

$$C^4H^3ClO^4 + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + C^4H^3(AzH^2)O^4.$$

D'après Heintz, il se forme, en outre, dans cette réaction un peu d'acide glycolique et principalement les acides di et triglycolamidiques.

Le glycocolle se produit également en fondant un mélange d'acide trichloracétique et de carbonate d'ammoniaque sec (Nencki).

En réagissant sur l'acide monochloracétique, la méthylamine donne naissance au méthylglycocolle ou sarcosine (Volhard); l'éthylamine, à l'éthylglycocolle et à de l'acide éthyldiglycolamidique; la diéthylamine forme du diéthylglycocolle (Heintz).

La toluidine, à 130 degrés, engendre le crésylglycocolle (J. Meyer).

Le résultat de l'action, assez vive, de la sulfocarbamide sur l'acide monochloracétique est de la chloracétylsulfurée (Volhard, Maly).

Avec l'urée on n'obtient que de l'acide glycolique et du sel ammoniac; avec la guanidine, une nouvelle base, la glycolyle-méthylguanidine $C^8H^{11}Az^3O^6$ (Huppert); suivant le même auteur, l'acide chloracétique forme avec la morphine une combinaison cristallisable.

L'acide chloracétique peut éthérifier directement les alcools; sa vitesse initiale d'éthérification est plus grande que celle de l'acide acétique. L'eau formée dans le phénomène de l'éthérification détruit une partie de l'acide chloracétique, même si l'on opère à une température inférieure à son point d'ébullition (Menschutkine). Aussi prépare-t-on ses éthers, en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans un mélange d'acide et d'alcool (Heintz), ou mieux encore, en faisant réagir le chlorure de monochloracétyle sur les alcools (Willm) (voy. aux *Alcools*).

MONOCHLORACÉTATES.

On les obtient en dissolvant les oxydes ou les carbonates dans l'acide monochloracétique; ils sont solubles et généralement cristallisables.

Monochloracétate neutre de potasse.

$C^4H^2ClKO^4 + 3HO$.

Cristallise en petites lamelles dans ses dissolutions concentrées (Hoffmann). On ne peut lui enlever, par la chaleur, toute son eau de cristallisation sans qu'il se décompose. Chauffé longtemps à 110-120 degrés, il brunit et prend une réaction acide; il est alors transformé en un mélange de chlorure de potassium, d'acide glycolique et de glycolide (Kékulé).

Monochloracétate acide de potasse.

$C^4H^2ClKO^4, C^4H^3ClO^4$.

Obtenu par l'action de l'acide sur une solution concentrée du sel neutre. Il cristallise en petites paillettes, nacrées, très solubles (Hoffmann).

Monochloracétate de soude.

Il ne cristallise pas, même dans le vide. Chauffé un peu au-dessous de 100 degrés, il demeure inaltéré; au delà il brunit et se boursoufle (Heintz).

L'acide monochloracétique étendu, $C^4H^3ClO^4$, et NaO étendue dégagent, par leur union, $14^{Cal},4$ (Louguinine).

Monochloracétate d'ammoniaque.

Masse cristalline très déliquescente, qui se décompose par la chaleur en acide glycolique et sel ammoniac (Hoffmann).

Le chloracétate d'ammoniaque, traité par le sulfure ammonique, se transforme aisément en acide sulfacétique (Schultze).

Chloracétate de baryte.

$C^4H^2ClBaO^4 + H^2O^2$.

Se sépare, en petits prismes rhomboïdaux, par le refroidissement d'une solution du sel saturée à l'ébullition (Hoffmann).

Chloracétate d'argent.

$C^4H^2ClAgO^4$.

On l'obtient en traitant à chaud l'acide monochloracétique, ou simplement le produit brut de l'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré, par l'oxyde

d'argent. Il cristallise en belles lamelles rhomboïdales, irisées, altérables à la lumière (Leblanc, Wurtz, Hoffmann).

Le sel chauffé seul se décompose à 70-80 degrés avec déflagration, en donnant, principalement, du chlorure d'argent et de la glycolide.

Chauffé avec de l'eau, pendant plusieurs heures, il se transforme, ainsi que l'on devait s'y attendre, en chlorure d'argent et acide glycolique (Beckurts et Otto).

Monochloracétate double d'urane et de sodium.

$$C^4H^2ClNaO^4,2[C^4H^2Cl(U^2O^2)O^4] + 2H^2O^2.$$

Obtenu en dissolvant l'uranate de sodium dans l'acide monochloracétique; cristallise en grands prismes d'un jaune de soufre, ayant pour densité, à 14 degrés, 2,748 (Clarke et Mary Owens).

ACIDE DICHLORACÉTIQUE.

Équiv............ $C^4H^2Cl^2O^4$.
Atom...... ...... $C^2H^2Cl^2O^2 = CHCl^2 - COOH$.

Modes de formation. — L'acide dichloracétique a été obtenu, par M. Maumené, dans l'action du chlore au soleil sur l'acide monochloracétique; il se produit aussi à l'ombre, en même temps que l'acide monochloracétique, lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'acide acétique en présence de l'iode (H. Muller).

Il se forme encore, suivant M. Paterno, dans l'oxydation de la dichloraldéhyde par l'acide azotique.

M. Maumené l'a obtenu, également, en soumettant l'hydrate de chloral, $C^4HCl^3O^2,H^2O^2$, à l'action de l'oxyde d'argent, dans un bain-marie d'éther et dans le fractionnement du chloral brut, préparé avec du chlore mal desséché; les dernières parties sont formées d'acide bichloracétique pur.

Il prend encore naissance, lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium sur l'hydrate de chloral en solution alcoolique, que l'on peut considérer comme de l'alcoolate de chloral :

$$C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2 + C^2AzK = C^2AzH + C^4HCl^2(C^4H^5)O^4 + KCl.$$

Il se produit dans cette réaction, indépendamment de l'éther dichloracétique, du dichloracétate de potasse et du cyanhydrate de chloral.

Le cyanhydrate de chloral, traité par la potasse, donne aussi de l'acide dichloracétique; chauffé simplement avec de l'alcool à la température de 180 degrés, il engendre du dichloracétate d'éthyle. En faisant réagir à chaud le ferrocyanure de potassium sur l'hydrate de chloral, il se forme de l'acide dichloracétique (O. Wallach). Ces réactions seront utilisées pour la préparation de l'acide.

Si l'on ajoute de l'acétate d'ammoniaque à une solution alcoolique de cyanure de chloral acétyle, il se produit du sel ammoniac, de l'acide cyanhydrique et de l'éther dichloracétique; si l'on opère en l'absence d'alcool, on a l'acide libre (Pinner et Fuchs).

Geuther et Fischer ont obtenu cet acide, ou plutôt son éther éthylique, dans l'action de la soude alcoolique, à 100-120 degrés, sur l'éthylène perchloré C^2Cl^4.

La phloroglucine traitée par le chlore, en présence de l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide dichloracétique (Hlasiwetz et Habermann).

Préparation. — M. Maumené le prépare en traitant, à la lumière solaire, l'acide monochloracétique par le chlore. On introduit cet acide dans de grands flacons de chlore sec, dans la proportion de 3 équivalents pour 5 de chlore; l'action lente d'abord est terminée en moins de vingt-quatre heures; les flacons alors décolorés contiennent un liquide en surfusion; c'est de l'acide dichloracétique, mêlé à l'excès d'acide monochloracétique employé.

Ce liquide est chauffé dans une capsule, au bain-marie, pour chasser l'acide chlorhydrique, puis on le distille, en recueillant ce qui passe vers 190 degrés; l'acide qui s'est condensé reste en surfusion sous l'influence de dernières traces d'acide chlorhydrique, que l'on élimine en abandonnant la matière sous une cloche, au-dessus d'une dissolution saturée de potasse caustique. L'acide dichloracétique ne tarde pas à cristalliser, parfois après plusieurs jours.

Nous avons vu que dans la préparation de l'acide monochloracétique par le procédé de H. Muller (action du chlore sur l'acide acétique en présence de l'iode), il passe à la distillation, au delà de 188 degrés, des produits riches en acide dichloracétique; on pourra, par des distillations fractionnées, en extraire cet acide avec un point d'ébullition bien constant, quoiqu'il se dégage toujours un peu de gaz chlorhydrique provenant d'une trace de décomposition; mais la fraction décomposée est insignifiante (Hugo Müller).

On peut encore préparer l'acide dichloracétique par l'un des procédés de Wallach: action du cyanure ou du ferrocyanure de potassium sur l'hydrate de chloral.

1° Lorsqu'on ajoute une molécule de cyanure de potassium pur à une molécule d'hydrate de chloral en solution alcoolique, ou inversement, il se produit une vive réaction avec dégagement d'acide cyanhydrique. Par le refroidissement il se dépose des lamelles brillantes; si l'on ajoute de l'eau, ces cristaux se dissolvent et il se précipite une huile dense, qui, après dessiccation, distille pour la majeure part de 150 à 170 degrés. Par des rectifications successives on recueille la partie passant de 154 à 157 degrés, c'est le dichloracétate d'éthyle :

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2,C^4H^6O^2}_{\text{Alcoolate de chloral.}} + C^2AzK = C^2AzH + \underbrace{C^8H^6Cl^2O^4}_{\text{Dichloracétate d'éthyle.}} + KCl.$$

Les produits supérieurs renferment du cyanate de chloral, qui accompagne avec ténacité l'éther dichloracétique; pour en débarrasser celui-ci, il faut l'agiter fréquemment, et le distiller, avec de l'eau.

L'éther dichloracétique est ensuite chauffé, à 150 degrés, avec de l'acide chlorhydrique, qui le transforme en chlorure d'éthyle et acide monochloracétique. On peut encore saponifier l'éther par la potasse, ce qui se fait aisément, et régénérer l'acide en traitant le sel sec par le gaz chlorhydrique. Ce mode de préparation est commode et le rendement en acide est considérable (Wallach, Wallach et F. Oppenheim).

MM. Cech et Schwebel recommandent, pour éviter la formation de produits bruns, de verser dans l'eau le produit de la réaction du chloral et du cyanure de potassium, aussitôt que celle-ci est terminée. On obtient en opérant ainsi, avec 100 grammes d'hydrate de chloral et avec du cyanure de potassium pur, 60 grammes environ d'éther dichloracétique, dont on isole ensuite l'acide en chauffant cet éther, à 120 degrés, avec une dissolution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique.

2° Un procédé préférable au précédent, et en tout cas plus économique, consiste à faire réagir le ferrocyanure de potassium sur l'hydrate de chloral.

On fait bouillir, au réfrigérant ascendant, un mélange de 84 grammes de ferrocyanure de potassium, de 50 grammes d'hydrate de chloral et de 250 grammes d'eau; il se dégage de l'acide cyanhydrique et il se forme une poudre bleu verdâtre (cyanure de potassium et de fer) que l'on élimine, autant de fois qu'il est nécessaire, pour éviter les violents soubresauts qu'elle détermine.

Quand la réaction est terminée, on évapore le liquide, qui laisse pour résidu un mélange de chlorure et de dichloracétate de potassium. Ce mélange est additionné, en ayant soin de refroidir, de 150 centimètres cubes d'alcool et de 50 grammes d'acide sulfurique, puis on distille dans un courant de vapeur. On recueille ainsi 30 grammes d'éther dichloracétique, que l'on traitera comme il est dit plus haut (Wallach).

Propriétés. — L'acide dichloracétique se présente, le plus souvent, à la température ordinaire, sous forme d'un liquide incolore (acide en surfusion) dont on peut déterminer la cristallisation, en abaissant sa température au-dessous de zéro, ou en l'abandonnant, à la température ordinaire, sous une cloche, avec une solution saturée de potasse et l'agitant fréquemment. Il cristallise en tables rhomboïdales.

Sa densité 1,5216, à 15 degrés dans l'état liquide, est intermédiaire entre celles des acides mono et trichloracétique (Maumené).

Il bout à 195 degrés (Maumené, H. Müller), à 194°,5-195 degrés (Paterno), à 189-191 degrés (F. Oppenheim).

C'est un liquide éminemment corrosif, produisant des brûlures que le lavage le plus prompt ne saurait prévenir; à chaud, son odeur est suffocante.

L'acide bichloracétique se décompose à chaud au contact de l'eau, il se forme de l'acide chlorhydrique et la liqueur, saturée par l'ammoniaque, précipite maintenant les sels de chaux (H. Muller). D'après Beckurtz et Otto, il se produit dans cette réaction de l'acide glyoxylique.

Si l'on traite l'acide dilué, à une température ne dépassant pas 40 degrés, par de l'oxyde d'argent, celui-ci se dissout pour former du dichloracétate d'argent; mais, si l'on chauffe vers 80 degrés, il se fait bientôt un pétillement

très vif et il se dégage un gaz abondant, formé de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone (Maumené) :

$$C^4H^2Cl^2O^4 + 4AgO = C^2O^4 + C^2O^2 + 2AgCl + 2Ag + H^2O^2.$$

L'acide dichloracétique donne avec l'éthylate de soude de l'éther diéthoglyoxylique (Schreiber).

Lorsqu'on fait bouillir le malonate d'argent avec une molécule d'acide dichloracétique, en dissolution aqueuse, il se forme du chlorure d'argent, du gaz carbonique, et la solution renferme de l'acide fumarique (Komnenos).

DICHLORACÉTATES.

Les dichloracétates sont solubles dans l'eau.

Dichloracétate de potasse.

$C^4HCl^2KO^4$.

Il se dépose, de sa solution aqueuse ou alcoolique, sous forme d'aiguilles blanches, ou en grandes lamelles d'un éclat satiné. Dissous dans l'eau il réduit énergiquement, à l'ébullition, le nitrate d'argent, en même temps qu'il se précipite du chlorure d'argent (Geuther, Wallach).

Le dichloracétate de potasse, soumis à la distillation sèche, donne de l'acide carbonique, de l'acide dichloracétique et laisse un résidu de chlorure de potassium (Friedrich).

Dichloracétate de baryte.

Il cristallise très difficilement (H. Muller).

Dichloracétate de chaux.

$C^4HCl^2CaO^4 + 3HO$.

En solution aqueuse, il cristallise avec trois équivalents d'eau; dans l'alcool bouillant, en petites aiguilles anhydres et blanches (Beckurst et Otto).

Dichloracétate double d'urane et de sodium.

$C^4HCl^2NaO^4,2[C^4HCl^2(U^2O^2)O^4]$.

Petits cristaux jaunes, anhydres (Clarke et Mary Owens).

Dichloracétate de plomb.

Masse résineuse transparente, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Dichloracétate d'argent.

$C^4HCl^2AgO^4$.

On l'obtient en saturant, à une température de 40 degrés, qu'il ne faut pas dépasser, une dissolution étendue d'acide dichloracétique par de l'oxyde d'argent. Il se dépose, par le refroidissement, en cristaux blancs mamelonnés, peu solubles, peu altérables à la lumière (Maumené). Nous avons signalé plus haut la décomposition qui s'effectue en présence d'un excès d'oxyde et vers 80 degrés.

Le dichloracétate d'argent, bouilli avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, se convertit, après quelques heures, en chlorure d'argent et en un mélange à équivalents égaux d'acide glycolique et d'acide dichloracétique.

Les autres dichloracétates et même l'acide dichloracétique libre éprouvent, mais beaucoup plus lentement, une transformation analogue.

Chauffé seul, le dichloracétate d'argent se décompose à 80 degrés, le produit principal de la réaction est un anhydride mixte dichloracétique et glyoxylique (Beckurts et Otto).

Dichloracétate d'aniline.

$C^4H^2Cl^2O^4,C^{12}H^7Az$.

Il cristallise, au sein de l'alcool, en fines aiguilles brillantes, légèrement colorées en jaune, fusibles à 125 degrés et sublimables. Une solution concentrée de soude en régénère, à froid, les constituants; chauffé avec une solution faible de soude, il se transforme en isocyanure de phényle, acides chlorhydrique et formique (Cech et Schwebel).

ACIDE TRICHLORACÉTIQUE.

Équiv................. $C^4HCl^3O^4$.
Atom................. $C^2HCl^3O^2 = CCl^3 - COOH$.

L'acide trichloracétique a été isolé par M. Dumas en 1840; c'est une découverte d'une importance considérable, parce qu'elle a servi de fondement à la théorie des substitutions et des types de Dumas, qui a exercé une si grande influence sur le développement de la chimie organique.

Modes de formation. — L'acide trichloracétique se forme dans l'action du chlore sur l'acide acétique cristallisable à la lumière solaire (Dumas), et dans

quelques autres circonstances, notamment : dans l'action de l'eau ou des alcalis sur le chlorure de trichloracétyle (Malaguti); sur l'éther acétique perchloré (F. Leblanc), sur l'éther formique perchloré (S. Cloez). — Kolbe l'a obtenu en faisant agir à la fois le chlore et l'eau, à la lumière solaire, sur l'éthylène tétrachloré C^4Cl^4; et en oxydant le chloral par l'acide nitrique, que l'on peut remplacer, d'ailleurs, par d'autres agents d'oxydation.

PRÉPARATION.

1° *Par le procédé de Dumas.* — On emplit de chlore sec des flacons de 5 à 6 litres bouchés à l'émeri et l'on y introduit de l'acide acétique cristallisable, 9 décigrammes au plus par litre de chlore; les bouchons étant fixés, on expose les vases à la lumière directe du soleil, pendant toute la journée. Bientôt des vapeurs blanches se développent, des gouttelettes d'une liqueur dense se condensent et le chlore disparaît peu à peu. Par les journées chaudes, l'action peut être assez vive pour que les flacons fassent explosion, mais cet accident est rare. La transformation étant terminée on trouve le lendemain, au fond des flacons, un liquide dense et sur les parois un givre formé par les cristaux d'acide trichloracétique.

Cette réaction est complexe; à côté de l'acide chlorhydrique, produit nécessaire, on rencontre de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et de l'oxychlorure de carbone; la formation de ce dernier gaz dans l'action du chlore sur l'acide acétique avait été déjà signalée par Matteucci.

On lave les flacons avec 30 à 40 grammes d'eau, qui servent au rinçage de quinze ou vingt flacons, et l'on a ainsi une dissolution très chargée d'acide trichloracétique, que l'on place dans le vide à côté de vases contenant de la potasse et de l'acide sulfurique concentré. On élimine de la sorte l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique qui n'avait pas été attaqué. L'acide oxalique cristallise le premier, puis l'acide trichloracétique qui se dépose, ordinairement, sous forme de beaux cristaux rhomboédriques.

Si la liqueur refuse de cristalliser, il suffit de la distiller avec de l'acide phosphorique anhydre, qui s'empare d'un peu d'eau et détruit l'acide oxalique, sans altérer l'acide chloracétique. On élimine les premières parties de la distillation, qui contiennent de l'acide acétique, et les derniers produits placés dans le vide ne tardent pas à s'y prendre en masse cristalline.

Les cristaux d'acide trichloracétique peuvent retenir un peu d'acide acétique interposé, que l'on élimine en les plaçant, pendant vingt-quatre heures, dans le vide sur quelques doubles de papier joseph.

Ce procédé assez pénible ne saurait donner de grandes quantités de produit.

2° *Par l'oxydation du chloral ou de son hydrate.* — Kolbe, auteur de ce procédé, oxyde, de préférence par l'acide nitrique, la modification polymérique solide du chloral; M. Judson a recours, au contraire, au chloral liquide qui se prête mieux à cette préparation. Quoi qu'il en soit, la matière est arrosée de trois fois

son poids d'acide nitrique fumant, et le tout est abandonné à la lumière solaire; l'oxydation a lieu à froid, il se dégage pendant trois à quatre jours des vapeurs rutilantes; finalement on distille, dans une cornue tubulée, la partie passant au delà de 190 degrés, que l'on peut considérer comme de l'acide trichloracétique presque pur. M. Judson trouve avantageux de terminer l'oxydation dans un appareil à reflux à une température voisine de 195 degrés, point d'ébullition de l'acide trichloracétique.

M. A. Clermont remplace le chloral par son hydrate, produit commercial et aujourd'hui fort répandu. L'hydrate de chloral est mis en digestion, dans un matras, avec trois ou quatre fois son poids d'acide nitrique fumant; ce mélange, abandonné à lui-même, donne naissance à un dégagement continu d'acide hypoazotique, qui cesse au bout de trois à quinze jours, suivant la température, et que favorise singulièrement l'action des rayons solaires. Lorsque la réaction est terminée, on introduit le liquide dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre et l'on chauffe; la température se maintient d'abord à 123 degrés, point d'ébullition de l'acide azotique; entre 123 et 195 degrés on recueille un liquide, peu abondant, contenant les dernières portions d'acide azotique, qui entraînent avec elles un peu d'acide trichloracétique. Dès lors, le point d'ébullition de ce dernier se fixe à 195 degrés et la distillation continue avec régularité, tant qu'il reste de l'acide dans la cornue; le produit recueilli dans le ballon est un liquide transparent qui se solidifie par le refroidissement. — On peut obtenir, par ce procédé, 300 grammes d'acide trichloracétique avec 480 grammes d'hydrate de chloral.

D'après M. Wallach, le chloral dissout l'acide azoteux et si l'on chauffe cette solution saturée, pendant une heure, au bain-marie en tube scellé, l'acide azoteux est réduit; à l'ouverture du tube il se dégage beaucoup de gaz et le contenu se prend en une masse cristalline d'acide trichloracétique, que l'on isole par essorage et par compression dans du papier à filtre. Ce procédé est surtout recommandable lorsqu'il s'agit de préparer rapidement de petites quantités de cet acide.

Voblard a aussi proposé d'oxyder l'hydrate de chloral par l'acide chromique.

Enfin M. A. Clermont prépare, encore, l'acide trichloracétique en oxydant l'hydrate de chloral par le permanganate de potasse. Pour cela on mélange, à équivalents égaux, des solutions concentrées de permanganate de potasse et d'hydrate de chloral; il se produit bientôt une réaction très vive qu'il faut modérer en plongeant le vase dans de l'eau froide, la masse se boursoufle fortement, il se forme ainsi du trichloracétate de potasse; lorsque la réaction est terminée, il suffit de séparer l'oxyde brun de manganèse, en filtrant sur de l'amiante, puis d'ajouter un excès d'une solution sirupeuse d'acide phosphorique et de distiller; lorsque le thermomètre arrive à 195 degrés, tout ce qui passe à cette température est de l'acide trichloracétique pur.

Propriétés. — L'acide trichloracétique cristallise en beaux cristaux rhomboédriques, incolores ou en aiguilles, il est doué d'une faible odeur à froid et d'une saveur caustique; il blanchit la langue à la façon de l'eau oxygénée; mis en

contact avec la peau, il la désorganise et détermine une véritable vésication, suivie de desquamation.

Il bout entre 195 et 200 degrés, sa vapeur est suffocante, même à faible dose; il fond à 46 degrés; sa densité à l'état liquide, à la température de fusion, est 1,617, celle de l'eau distillée à 15 degrés étant prise pour unité; sa densité de vapeur = 5,3; densité théorique, 5,6 (Dumas).

Judson et A. Clermont ont trouvé sensiblement le même point d'ébullition; d'après M. Clermont, l'acide trichloracétique fond à 52°,4 et se solidifie à 44°,8, il distille sans altération et ne précipite pas les sels d'argent.

Cet acide est très déliquescent, et par conséquent soluble dans l'eau, il l'est aussi dans l'alcool et dans l'éther; en présence d'acide sulfurique il éthérifie aisément les alcools à chaud et même à froid. M. Menschutkin n'a pas réussi à mesurer la vitesse initiale d'éthérification de l'acide trichloracétique, comme il l'a fait pour l'acide monochloracétique, attendu que l'acide trichloré est décomposé par l'eau, résultant de la formation de l'éther composé.

D'après M. Louguinine, l'acide trichloracétique solide dégage en se dissolvant dans l'eau $+ 2^{Cal},894$. La formation du sel de soude dégage $14^{Cal},1$, tout dissous, et $+ 26^{Cal},6$, tous les composants et composés étant supposés solides; la formation du trichloracétate de soude, rapportée à l'état solide, dégage donc plus de chaleur que celle de l'acétate.

L'acide trichloracétique, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, donne du gaz chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; mais une grande partie de l'acide échappe à la décomposition et vient cristalliser dans les tubes en rhomboèdres très réguliers (Dumas). Chauffé à 200 degrés avec du trichlorure d'iode, il se convertit en perchlorométhane (F. Krafft).

Le tri et le pentabromure de phosphore changent l'acide trichloracétique en chlorure de trichloracétyle, le bromure de phosphore en bromure de trichloracétyle, l'iodure de phosphore en iodure de trichloracétyle (H. Gal).

L'acide trichloracétique, chauffé à l'ébullition avec un excès de solution d'ammoniaque, se transforme en chloroforme, qui distille, et acide carbonique, qui donne avec l'ammoniaque du carbonate d'ammoniaque cristallisant dans le récipient; cette décomposition est représentée par l'équation suivante (Dumas) :

$$C^4HCl^3O^4 = C^2O^4 + C^2HCl^3.$$

Si l'on substitue une solution aqueuse de potasse caustique à l'ammoniaque, il se dégage encore du chloroforme, mais en bien moindre quantité; en même temps la solution contient du carbonate et du formiate de potasse, ainsi que du chlorure de potassium. Au fond la réaction est la même, l'acide trichloracétique se dédouble comme précédemment en acide carbonique et chloroforme, mais ce dernier au contact de l'alcali se décompose, en vertu d'une réaction bien connue, en chlorure et formiate alcalin (Dumas).

Avec la soude alcoolique il ne se dégage plus de chloroforme et l'on n'a que le résultat ultime de la transformation, c'est-à-dire du carbonate, du chlorure et du formiate alcalin (Klein).

L'acide trichloracétique, ou mieux le trichloracétate de potasse, en solution

concentrée, chauffé avec du cyanure de potassium, se dédouble en acide carbonique et chloroforme, et comme le cyanure alcalin n'attaque que peu ou point ce dernier, il en résulte que l'on obtient presque la quantité théorique de chloroforme (Bourgoin).

Traité par l'amalgame de potassium ou de sodium, l'acide trichloracétique régénère de l'acide acétique ; ce fut le premier exemple d'une substitution inverse de l'hydrogène au chlore, elle a été réalisée par M. Melsens. — On peut arriver au même but, suivant M. Kolbe, en électrolysant une dissolution aqueuse. Le zinc métallique se dissout dans cet acide, sans dégagement d'hydrogène, et il se forme vraisemblablement, en même temps que du chlorure de zinc, de l'acide dichloracétique.

L'acide trichloracétique, chauffé avec une solution de sulfite neutre de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune odeur de chloroforme, donne du sulfate et de l'hyposulfite alcalin et un sel cristallisable, le monochlorosulfacétate de potasse, en atomes :

$$CHCl(SO^3K) - COOK + 1\tfrac{1}{2} H^2O.$$

(Rathke.)

Chauffé à 100 degrés avec de la sulfo-urée, l'acide trichloracétique se dédouble en acide carbonique et chloroforme, en même temps qu'il se dégage des produits d'altération de la sulfo-urée : acide sulfhydrique et composés sulfurés indéterminés (Claus, Claus et Rimbach).

Raabe recommande l'acide trichloracétique comme un réactif, très sensible, de l'albumine dans l'urine.

TRICHLORACÉTATES MÉTALLIQUES.

L'acide trichloracétique est un acide fort, ainsi qu'il résulte de sa chaleur de combinaison avec la soude ; il sature bien les bases et décompose les carbonates pour former des trichloracétates qui sont tous solubles dans l'eau ; leurs dissolutions s'altèrent lorsqu'on les évapore à chaud ; aussi est-il préférable de les concentrer en les plaçant sous des cloches, en présence de chaux vive et d'acide sulfurique, lorsqu'on veut en isoler le sel qu'elles renferment.

Les chloracétates métalliques répondent le plus ordinairement à la formule $C^4Cl^3MO^4$; cependant les sels neutres peuvent s'unir à une quantité équivalente d'acide trichloracétique, pour former des chloracétates diacides, comparables aux diacétates.

Trichloracétate neutre de potasse.

$$C^4Cl^3KO^4.$$

Dumas l'obtient, très facilement, en neutralisant l'acide par le carbonate de potasse ; par évaporation spontanée, le sel se dépose en fibres soyeuses, inalté-

rables à l'air. Dans un air très humide il prend un peu d'eau, mais il ne rappelle en rien la déliquescence de l'acétate de potasse.

M. A. Clermont a pu préparer le même sel en oxydant, directement, l'hydrate de chloral par le permanganate de potasse; on prend les deux corps à équivalents égaux et l'on opère dans les conditions que nous avons signalées plus haut, au sujet de la préparation de l'acide par le permanganate. Le sel se dépose par concentration.

Traité par le brome, le trichloracétate donne du trichloro-bromo-méthane C^2Cl^3Br (Van't Hoff) en vertu de l'équation suivante :

$$C^4Cl^3KO^4 + Br^2 = C^2Cl^3Br + C^2O^4 + KBr.$$

On obtient ainsi, en chlorobromure, les 70 centièmes du rendement théorique.

Trichloracétate de potasse diacide.

$$C^4Cl^3KO^4, C^4HCl^3O^4.$$

Obtenu, par A. Clermont, en ajoutant à une solution concentrée de bicarbonate de potasse, le poids d'acide trichloracétique nécessaire pour former le sel diacide; on abandonne le vase à lui-même pendant plusieurs semaines et l'on amorce la cristallisation, s'il y a lieu, par un cristal déjà formé.

Le même auteur le prépare encore par l'oxydation du chloral, à l'aide du permanganate de potasse, dans les mêmes conditions que le sel neutre, mais en ayant soin toutefois de prendre 2 équivalents d'hydrate de chloral pour 1 équivalent de permanganate. Le sel se dépose, par évaporation spontanée, en cristaux transparents, qui sont des octaèdres à base carrée. Il est comparable à l'acétate diacide de Thomson et Melsens. Chauffé légèrement, il donne des vapeurs blanches d'acide trichloracétique.

Trichloracétate neutre de soude.

$$C^4Cl^3NaO^4 + 3H^2O^2.$$

Obtenu en saturant du bicarbonate de soude par l'acide jusqu'à cessation d'effervescence; ou en versant du sulfate de soude dans une dissolution de trichloracétate de plomb, séparant le précipité de sulfate de plomb, et évaporant lentement, sous une cloche, en présence d'acide sulfurique. Les cristaux rappellent par leur aspect ceux de l'acétate de soude. Leur dissolution, chauffée avec quelques gouttes de solution concentrée de perchlorure de fer, prend une teinte rougeâtre caractéristique (A. Clermont).

Le trichloracétate de soude soumis à la distillation sèche donne, comme produits principaux, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'oxychlorure de carbone, et comme produits secondaires, de l'acide trichloracétique, son anhydride, et les chlorures de carbone C^4Cl^6 et C^4Cl^4 (L. Henry).

Trichloracétate neutre d'ammoniaque.

$$C^4Cl^3(AzH^4)O^4 + 2H^2O^2.$$

Ce sel, très soluble, cristallise sous forme de prismes ; Dumas le prépare en saturant une solution d'acide libre par l'ammoniaque et abandonnant, à froid, à l'évaporation dans le vide ou même à l'air libre.

L'acide phosphorique le transforme en trichloracétonitrile (Dumas, Malaguti, Leblanc).

M. A. Clermont l'obtient en versant dans une dissolution de trichloracétate de plomb une dissolution de sulfate d'ammoniaque.

Si l'on chauffe le trichloracétate d'ammoniaque, il commence à fondre vers 80 degrés, puis à partir de 110-115 degrés, il dégage des vapeurs de chloroforme et de carbonate d'ammoniaque jusqu'à 160 degrés où il donne des écailles talqueuses de trichloracétate d'ammoniaque anhydre. Par une chaleur plus forte, il se décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, oxyde de carbone et oxychlorure de carbone (Malaguti).

Trichloracétate d'ammoniaque diacide.

$$C^4Cl^3(AzH^4)O^4, C^4Cl^3HO^4.$$

M. A. Clermont l'obtient en ajoutant, à du trichloracétate neutre d'ammoniaque, la quantité théorique d'acide trichloracétique nécessaire pour former le sel acide. On abandonne à l'évaporation spontanée. Beaux cristaux octaédriques, transparents, rappelant, par leur aspect, ceux du trichloracétate acide de potasse. Chauffé modérément, il donne naissance à des vapeurs blanches d'acide trichloracétique, tandis que la plus grande partie de l'ammoniaque passe à l'état de chlorhydrate.

Trichloracétate neutre de lithine.

$$C^4Cl^3LiO^4 + 2H^2O^2.$$

Obtenu en dissolvant le carbonate de lithine, cristallisé pur, dans l'acide trichloracétique. Après plusieurs mois d'évaporation, en présence de la chaux vive, on obtient une masse sirupeuse dans laquelle se développent des cristaux très déliquescents, que l'on ne peut conserver que dans des tubes scellés à la lampe (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de baryte.

$$C^4Cl^3BaO^4 + 3H^2O^2.$$

S'obtient en dissolvant le carbonate de baryte dans l'acide en léger excès, il cristallise difficilement en minces paillettes ; on a quelque peine à le séparer de l'eau mère interposée (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de chaux.

$$C^4Cl^3CaO^4 + 3H^2O^2.$$

On le prépare en dissolvant de la chaux pure dans l'acide étendu et abandonnant à l'évaporation sur l'acide sulfurique; il cristallise, après plusieurs mois, en aiguilles prismatiques, cannelées, transparentes (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de strontiane.

$$C^4Cl^3SrO^4 + 3H^2O^2.$$

Par dissolution du carbonate de strontiane dans l'acide trichloracétique et évaporation lente en présence de la chaux vive. Prismes transparents, réunis en groupes radiés (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de thallium.

$$C^4Cl^3TlO^4.$$

Obtenu en ajoutant, jusqu'à cessation d'effervescence, du carbonate de thallium à une dissolution de trichloracétate diacide de thallium. Par évaporation lente, aiguilles prismatiques, très fragiles (A. Clermont).

Trichloracétate de thallium diacide.

$$C^4Cl^3TlO^4, C^4Cl^3HO^4.$$

Il se produit lorsqu'on abandonne, à l'évaporation lente, une solution de carbonate de thallium dans l'acide trichloracétique en grand excès. Beaux octaèdres transparents, rappelant, par leur forme cristalline et leur composition, le trichloracétate diacide de potasse (A. Clermont).

Trichloracétate de magnésie.

$$C^4Cl^3MgO^4 + 2H^2O^2.$$

En dissolvant l'hydrocarbonate de magnésie dans l'acide, on obtient au bout de six à huit mois des cristaux de trichloracétate; ils sont déliquescents (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de zinc.

$$C^4Cl^3ZnO^4 + 3H^2O^2.$$

Obtenu en faisant dissoudre le carbonate de zinc dans l'acide; après plusieurs mois, en présence de la chaux vive, il se dépose des paillettes brillantes, micacées, très déliquescentes (A. Clermont).

Trichloracétate de fer.

Les trichloracétates de protoxyde et de peroxyde de fer sont, comme les acétates correspondants, très solubles et incristallisables. On les prépare par double décomposition (A. Clermont).

Trichloracétate neutre de nickel.

$$C^4Cl^3NiO^4 + 2H^2O^2.$$

Se forme en dissolvant le carbonate de nickel dans l'acide ; l'évaporation en présence de la chaux vive, à une basse température, 10 degrés environ, n'a donné que des masses gommeuses ; mais, si la température s'élève à 25 degrés, le sel se dépose en cristaux prismatiques, formant des groupes radiés (A. Clermont).

Trichloracétate de cobalt.

Il est incristallisable.

Trichloracétate double d'urane et de sodium.

C'est un sel gommeux (Clarcke et Mary Owens).

Trichloracétate d'alumine.

La dissolution de l'alumine hydratée dans l'acide trichloracétique donne, au bout de plusieurs mois, des croûtes cristallines tellement avides d'humidité qu'il a été impossible de les analyser (A. Clermont).

Trichloracétate de plomb.

$$C^4Cl^3PbO^4 + 1/2H^2O^2.$$

On le forme en dissolvant le carbonate de plomb dans l'acide. Ce sont de beaux prismes obliques à base rhombe de 110 degrés, peu solubles dans l'eau, dans l'alcool et encore moins dans l'éther. Leur dissolution est décomposée par l'acide carbonique, avec mise en liberté de l'acide jusqu'à une certaine limite (Judson, A. Clermont).

Trichloracétate de cuivre.

$$C^4Cl^3CuO^4 + 3H^2O^2.$$

Ce sel s'obtient en faisant dissoudre le carbonate de cuivre dans l'acide trichloracétique étendu, ou par double décomposition entre le trichloracétate de

plomb et le sulfate de cuivre. Les cristaux perdent leur eau dans l'air sec, ils fusent sous l'influence de la chaleur en émettant des vapeurs d'acide trichloracétique, en même temps qu'il se forme du chlorure cuivrique.

En soumettant, à une longue ébullition, un mélange de deux dissolutions de sucre et de trichloracétate de cuivre, il ne se produit pas d'oxydule de cuivre comme avec l'acétate, mais un dépôt vert, dense, qui paraît être du bioxyde de cuivre (Judson, A. Clermont).

Trichloracétate de protoxyde de mercure.

$C^4Cl^3Hg^2O^4$.

Le précipité blanc, obtenu par le mélange de solutions concentrées de trichloracétate de potasse et de nitrate mercureux, est lavé rapidement, puis dissous dans une grande quantité d'eau ; par l'évaporation spontanée en présence de chaux vive, il se dépose de petits cristaux fasciculés. Ce sel fuse sous l'influence d'une légère chaleur en dégageant de l'acide trichloracétique et laissant un résidu de chlorure mercureux (A. Clermont).

Trichloracétate de bioxyde de mercure.

$C^4Cl^3HgO^4$.

La liqueur obtenue en faisant dissoudre l'oxyde de mercure, préparé par voie humide, dans l'acide trichloracétique, laisse déposer des aiguilles prismatiques, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, qui ne le décomposent pas comme cela a lieu pour l'acétate correspondant (A. Clermont).

Trichloracétate d'argent.

$C^4Cl^3AgO^4$.

Dumas l'a préparé en dissolvant de l'oxyde d'argent, humide, dans une dissolution concentrée et froide d'acide trichloracétique, il se forme des paillettes grises de trichloracétate; si l'on ajoute un peu d'eau, le sel se dissout et la liqueur évaporée, dans le vide sec à l'abri de la lumière, le donne en petits cristaux grenus ou en plaques cristallisées. On peut le former encore en versant un trichloracétate soluble (de soude ou de magnésie) dans de l'azotate d'argent. Ce sel fuse brusquement, si on le chauffe, en donnant des vapeurs d'acide trichloracétique et un résidu de chlorure d'argent (Dumas, Clermont). D'après MM. Beckurts et Otto, ces vapeurs sont de l'anhydride trichloracétique.

Suivant ces auteurs, le trichloracétate d'argent est très rapidement décomposé par l'eau bouillante, il se dégage du chloroforme et beaucoup d'oxyde de carbone et de gaz carbonique. Le résidu renferme du chlorure d'argent et de l'acide trichloracétique.

Trichloracétate d'urane et de soude.

Ses dissolutions refusent de cristalliser (Clarcke et Mary Owens).

Trichloracétate d'urée.

$C^2H^4Az^2O^2,C^4HCl^3O^4$.

Petites lamelles fragiles, qui se déposent, par l'évaporation spontanée, d'un mélange de deux solutions d'urée et d'acide trichloracétique dans l'alcool absolu. La distillation de ce sel sur de l'acide phosphorique anhydre le transforme en trichloracétylurée (A. Clermont).

ANHYDRIDES ET ANHYDRIDES MIXTES DES ACIDES CHLORACÉTIQUES.

Ils peuvent être obtenus par la méthode générale de préparation des anhydrides, c'est-à-dire, en faisant réagir sur le sel alcalin de l'acide chloré, le chlorure d'acide ou l'oxychlorure de phosphore. Il faut modérer la réaction et pour cela on mêle d'abord le sel alcalin avec de l'éther, de manière à former une bouillie dans laquelle on fait tomber, lentement, le chlorure d'acétyle chloré, à l'aide d'un entonnoir à robinet. On termine la réaction en chauffant au réfrigérant ascendant, on chasse l'éther et l'on distille le résidu dans le vide.

On ne saurait obtenir par ce procédé l'anhydride monochloracétique, parce qu'il est impossible de dessécher complètement le monochloracétate de soude sans le décomposer; mais il s'applique à la préparation des anhydrides mixtes des acides chloracétiques (H. Anthoine).

ANHYDRIDE DICHLORACÉTIQUE.

Équiv.............. $C^8H^2Cl^4O^6$
Atom............... $C^4H^2Cl^4O^3$.

Préparé comme il est dit plus haut, c'est un liquide incolore, peu mobile, son odeur est plus faible que celle de l'acide; poids spécifique = 1,574 à 24 degrés; il bout, à 130 degrés sous une pression de 110 millimètres, et à la pression ordinaire de 214 à 216 degrés, température à laquelle il se décompose rapidement (Anthoine).

ANHYDRIDE TRICHLORACÉTIQUE.

Équiv................ $C^8Cl^6O^6$
Atom................. $C^4Cl^6O^3$.

Il a été obtenu, en petite quantité, par MM. Buckney et L. Thomsen dans la préparation du chlorure de trichloracétyle basée sur l'action réciproque du

PCl^3 et de l'acide trichloracétique ; le chlorure de trichloracétyle ainsi formé, en réagissant sur ce dernier, engendre l'anhydride :

$$C^4Cl^3HO^4 + C^4Cl^3O^2Cl = C^8Cl^6O^6 + HCl.$$

M. A. Clermont l'a préparé en plus grande quantité, soit en faisant agir directement sur l'acide trichloracétique le chlorure de trichloracétyle, soit en traitant cet acide par l'acide phosphorique anhydre.

M. Anthoine l'obtient comme il est dit plus haut (préparation des anhydrides chloracétiques).

L'anhydride trichloracétique est un liquide incolore, d'une odeur faible, très avide d'eau. Poids spécifique, 1,6908 à 20 degrés; il bout sous la pression de 110 millimètres à 140 degrés et à la pression ordinaire de 222 à 224 degrés, en se décomposant.

ANHYDRIDE MIXTE ACÉTOMONOCHLORACÉTIQUE.

Équiv. . . . . $C^8H^5ClO^6$.
Atom. . . . . $C^4H^5ClO^6$.

Préparé en faisant réagir le chlorure de monochloracétyle sur l'acide acétique, c'est un liquide incolore, mobile. Poids spécifique, 1,201 à 21 degrés. Il bout à 120 degrés sous la pression de 110 millimètres et entre 168 et 170 degrés à la pression ordinaire, en se décomposant (Anthoine).

ANHYDRIDE MIXTE ACÉTODICHLORACÉTIQUE.

Équiv. . . . . $C^8H^4Cl^2O^6$.
Atom. . . . . $C^4H^4Cl^2O^3$.

Sa préparation est analogue à la précédente. Liquide incolore, mobile, bout à 125-130 degrés sous la pression de 110 millimètres et à 174-176 degrés à la pression ordinaire, en se décomposant (Anthoine).

ANHYDRIDE MIXTE ACÉTOTRICHLORACÉTIQUE.

Équiv. . . . . $C^8H^3Cl^3O^6$.
Atom. . . . . $C^4H^3Cl^3O^3$.

A l'inverse des autres, il ne peut être préparé que par l'action du chlorure d'acétyle sur le trichloracétate de soude.

Liquide incolore. Poids spécifique, 1,530 à 20 degrés; bouillant à 130 degrés sous la pression de 110 millimètres et à 182 degrés sous la pression normale en se décomposant (Anthoine).

ACIDE MONOBROMACÉTIQUE.

Équiv............ $C^4H^3BrO^4$.
Atom.... .... $C^2H^3BrO^2 = CH^2Br - COOH$.

Modes de formation. — Hoffmann a cherché vainement à le préparer par l'action du brome sur l'acide acétique, à la lumière solaire. MM. Perkin et Duppa l'ont obtenu en chauffant, en vase clos, le brome et l'acide acétique à la température de 120-150 degrés. Il se forme, en outre, dans l'action du brome sur l'anhydride acétique (Gal); sur la glycérine déshydratée, cette réaction donne en même temps naissance à de l'acide bromhydrique, à de l'acroléine et à de la dibrombhydrine (Barth).

L'acide bromacétique apparaît encore dans l'action du pentabromure de phosphore (Henry), ou simplement de l'acide bromhydrique, sur l'acide glycolique (Kékulé). M. Fahlberg pense qu'il est nécessaire d'admettre, alors, que l'acide glycolique était impur et souillé d'acide monochloracétique. M. Demolle a montré, en effet, que l'acide bromhydrique transforme ce dernier en acide monobromacétique.

L'acide bromacétique se produit dans l'action de l'eau sur le bromure de bromacétyle (Gal, Naumann), ou par l'oxydation, à l'air, de l'acétylène monobromé en dissolution dans l'alcool (Glœckner), $C^4HBr + O^2 + H^2O^2 = C^4H^3BrO^4$. L'éthylène dibromé, $C^4H^2Br^2$, absorbe l'oxygène à froid et se transforme en bromure de bromacétyle, que l'addition d'eau fait passer à l'état d'acide monobromacétique (Demolle).

On engendre encore cet acide en chauffant le bromure d'éthylène bromé, C^4H^3Br,Br^2, avec de la baryte ou de la potasse additionnées d'alcool et exposant à l'air le produit de la réaction (Gloeckner); en faisant agir le brome sur la chlorhydrine éthylénique (Demolle), ou par l'action du brome, à 150 degrés, sur l'acétate d'éthyle (Crafts), sur l'acétate de méthyle (Grimaux).

La réaction de 2 équivalents de brome sur une molécule de soude alcoolique donne naissance à de l'éther bromacétique, à de l'éther acétique et à de l'alcool (Sell et Salzmann).

En faisant agir le brome et l'eau sur l'albumine, la légumine, l'acide gluconique, il se forme, indépendamment d'autres produits, de l'acide carbonique, du bromoforme, de l'acide oxalique et parfois de l'acide dibromacétique (Hlasiwetz et Habermann).

On obtient l'éther éthylique de l'acide bromacétique, lorsqu'on traite l'éther rhodanacétique (sulfocyanacétate d'éthyle) par le bromure d'éthyle (Heintz, Claesson).

Préparation. — Par le procédé de Perkin et Duppa, on chauffe, *graduellement* pour éviter les explosions, jusqu'à 150 degrés, des tubes scellés très résistants contenant un mélange équimoléculaire de brome et d'acide acétique cristallisable. Il est bon d'employer un léger excès d'acide, pour absorber le

gaz bromhydrique formé et diminuer la pression. Après refroidissement on ouvre les tubes, il se dégage des torrents de gaz bromhydrique. Leur contenu, chauffé dans une cornue jusqu'à 200 degrés, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline composée d'acides mono, dibromacétique, mélangés d'un peu d'acide bromhydrique. On chasse les dernières traces de cet acide en chauffant à 130 degrés, le mélange pendant qu'on y fait passer un courant de gaz carbonique.

Pour séparer les acides mono et dibromacétique, ainsi produits, on sature par un excès de carbonate de plomb et l'on porte à l'ébullition avec un volume d'eau égal à celui de l'acide; après quelques heures de repos, le bromacétate de plomb cristallise, tandis que le dibromacétate reste en solution.

Les cristaux sont lavés avec une petite quantité d'eau froide, mis en suspension dans l'eau et décomposés par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à cristallisation.

M. Franchimont a simplifié ce procédé de la façon suivante : on chauffe, pendant une heure, à 150 degrés en tube scellé, 3 parties d'acide acétique cristallisable avec 4 parties de brome. Le contenu est ensuite soumis à une *lente* distillation; vers 204 degrés il passe de l'acide monobromacétique à peu près pur, et en quantité presque théorique.

M. Michael prépare l'acide bromacétique en chauffant, à 100 degrés, un mélange d'acide acétique et de brome secs, additionnés d'une petite quantité de sulfure de carbone, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction, soumis à la distillation fractionnée, donne environ 90 pour 100 du rendement théorique en acide bromacétique.

Propriétés. — L'acide monobromacétique forme des lamelles rhomboédriques, incolores, très brillantes, fusibles au-dessous de 100 degrés; il bout à 208 degrés en dégageant un peu d'acide bromhydrique. Il est très déliquescent.

Appliqué sur la peau, il y produit des ampoules ou des brûlures profondes, qui guérissent lentement.

Porté à une température élevée, il se décompose en acide dibromacétique, oxyde de carbone et probablement aussi en gaz des marais (Perkin et Duppa).

Par une ébullition soutenue avec de l'eau il se transforme en acide glycolique et bromhydrique (Barth).

L'acide bromhydrique forme avec lui un produit d'addition, $C^4H^3BrO^4,HBr$ (Hell et Muhlhauser), qui se résout à 100 degrés en ses constituants (A. Michael).

L'acide azotique ne l'attaque pas, l'acide fumant ne réagit que très lentement, en mettant en liberté une trace d'acide bromhydrique (Kachler).

Avec l'ammoniaque il donne du glycocolle.

Traité par le zinc métallique, il engendre de l'acétate et du bromure de zinc (Perkin et Duppa).

L'aniline réagit à froid sur l'acide bromacétique pour donner du bromhydrate d'aniline et du phényl glycocolle (Michaelson et Lippmann).

Chauffé à 130 degrés avec de l'argent en poudre, il fournit de l'acide succinique (Steiner) :

$$2C^4H^3BrO^4 + 2Ag = C^8H^6O^8 + 2AgBr.$$

Acide bromacétique. Acide succinique.

Le mercure éthyle n'agit pas sur l'éther monobromacétique à la température ordinaire, mais à 250 degrés il se forme de l'éther acétique et du bromomercure éthyle (Sell et Lippmann).

L'acide bromacétique s'unit, énergiquement, aux sulfures des radicaux des carbures forméniques, pour produire des combinaisons cristallisées. Par exemple, avec le sulfure de méthyle on obtient le composé :

$$\text{Atom.....}\quad C^2H^3BrO^2,(CH^3)^2S \quad \text{ou} \quad (CH^3)^2SBrCH^2-COOH.$$

bromhydrate de méthyl-thétine, susceptible de s'unir aux chlorures d'or, de platine, etc., et de donner, sous l'action de l'oxyde d'argent, la méthyl-thétine libre $(CH^3)^2SOHCH^2-COOH+H^2O$. Tous ces corps sont cristallisés (Crum-Brown, Crum-Brown et Letts).

Avec le sulfure d'éthyle on aurait pareillement le bromhydrate d'éthyl-thétine.

Chauffé avec du benzoate d'argent, l'acide monobromacétique donne du bromure d'argent, de l'acide benzoïque et de la glycolide (Reinecke).

BROMACÉTATES.

L'acide bromacétique est un acide fort, qui chasse l'acide acétique de ses combinaisons. Ses sels sont généralement cristallisés, souvent déliquescents et décomposables par l'ébullition avec l'eau. Ils ont été peu étudiés par MM. Perkin et Duppa et par Crum-Brown.

Bromacétate de potasse.

Cristallin très soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Bromacétate de soude.

Très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Il est possible que les deux sels précédents, obtenus par évaporation, ne soient que des mélanges de bromacétate, de bromure et de glycolate alcalin.

Bromacétate d'ammoniaque.

Presque incristallisable, très soluble dans l'eau, la chaleur le décompose en glycocolle et bromure d'ammonium (Perkin et Duppa).

Bromacétate de baryte.

Il cristallise difficilement en petites étoiles qui renferment de l'eau de cristallisation; il est assez soluble dans l'alcool (Perkin et Duppa).

Bromacétate de chaux.

Très soluble dans l'eau et difficilement cristallisable.

Bromacétate double de soude et d'urane.

$C^4H^2BrNaO^4,2[C^4H^2Br(U^2O^2)O^4]$.

Petits cristaux en groupes étoilés, d'un jaune pâle (Clarke et Mary Owens).

Bromacétate de plomb.

$C^4H^2BrPbO4$.

Il cristallise en petites aiguilles brillantes (Perkin et Duppa) ou en lames (Crum-Brown), insolubles dans l'eau froide, modérément solubles à chaud; par une ébullition prolongée il se décompose en bromure et glycolate.

Bromacétate de cuivre.

Cristallin, vert, très soluble dans l'eau, paraît se décomposer à l'ébullition (Perkin et Duppa).

Bromacétate d'argent.

$C^4H^2BrAgO^4$.

C'est un précipité cristallin que l'on obtient en versant une solution d'acide bromacétique dans une dissolution de nitrate d'argent; après lavage à l'eau froide, on le sèche, dans le vide, en présence d'acide sulfurique. Ce sel est très peu stable; chauffé à 90 degrés, il se détruit avec explosion; en solution aqueuse il se décompose déjà à la température ordinaire, et très rapidement à chaud, en bromure et glycolate d'argent (Perkin et Duppa).

ACIDE DIBROMACÉTIQUE.

Équiv....... .... $C^4H^2Br^2O^4$.
Atom.............. $C^2H^2Br^2O^2 = CHBr^2 - COOH$.

Modes de formation. — Frankland et Duppa l'ont obtenu, en même temps que l'acide monobromacétique, par l'action du brome sur l'acide acétique, ou sur son anhydride (Perkin). Il se produit encore dans la décomposition du bromure de dibromacétyle par l'eau (H. Gal). On le rencontre, en même temps que l'aldéhyde dibromé, dans l'action du brome sur l'aldéhyde (Haarman), et par suite dans celle du brome sur l'alcool et dans la fabrication du bromal (Schäffer); il se produit lorsqu'on chauffe, à 160 degrés, l'éther acétique avec du brome, et lorsqu'on fait agir cet haloïde sur la chlorhydrine éthylénique, ou l'acide hypobromeux sur l'éthylène dibromé (Demolle).

L'éthylène tribromé C^4HBr^3 absorbe l'oxygène sec pour se transformer en bromure de dibromacétyle, $C^4HBr^2O^2Br$, qu'un traitement par l'eau change en acide dibromacétique (Demolle).

L'acide dibromacétique se forme encore, mais à l'état d'éther éthylique, lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium sur une solution alcoolique de bromal (Rémi), et quelquefois aussi, en même temps que l'acide bromacétique, dans l'action du brome et de l'eau sur les matières protéiques (Hlasivetz et Habermann).

Cloez l'a obtenu en faisant agir l'ammoniaque sur l'acétone pentabromée, ce qui donne du bromoforme et la dibromacétamide, que l'on convertit en acide.

Préparation. — Perkin et Duppa l'ont d'abord préparé en soumettant, à l'action des vapeurs de brome et à la radiation solaire, de l'acide bromacétique bouillant; on débarrasse le produit de l'acide bromhydrique, qu'il peut retenir en dissolution, en le maintenant à 120 degrés, pendant qu'il est traversé par un courant de gaz carbonique.

L'acide dibromacétique est difficile à obtenir sans mélange d'acide monobromé et d'acide bromhydrique; pour le purifier, MM. Perkin et Duppa le transforment en amide, qui, peu soluble dans l'alcool, est facile à obtenir en cristaux très purs; on décompose ensuite celle-ci par une dissolution très étendue de potasse, à une température aussi basse que possible. La solution, acidifiée par l'acide nitrique et additionnée de nitrate d'argent, donne un précipité insoluble de dibromacétate d'argent.

Selon M. Carius, la préparation de l'acide dibromacétique devient plus facile si l'on emploie l'éther acétique au lieu de l'acide lui-même; le brome agit sur cet éther, conformément à l'équation suivante, et sans produire d'acide monobromacétique:

$$C^4H^3(C^4H^5)O^4 + 4Br = C^4H^2Br^2O^4 + C^4H^5Br + HBr.$$

On chauffe, à 120-130 degrés, en tubes scellés, de l'éther acétique et du brome, dans le rapport indiqué par l'équation ci-dessus (il est bon d'employer un

excès de brome); après que celui-ci a disparu, on ouvre les tubes et l'on distille le produit. Vers 50 degrés il passe du bromure d'éthyle mêlé de bromure d'éthyle bromé; l'acide dibromacétique, que l'on ne peut distiller sans décomposition, reste pour résidu.

Plus récemment M. Perkin a indiqué, comme moyen de préparation, l'action, en tubes scellés, du brome sur l'anhydride acétique.

On peut aussi extraire l'acide bibromacétique des liquides qui, dans la préparation du bromal, restent au-dessus de 180 degrés. On les traite par l'eau, qui sépare une couche oléagineuse, principalement formée de tétrachlorure de carbone, l'acide entré en dissolution est saturé par le carbonate de baryte et l'on fait cristalliser le bibromacétate de baryte, après décoloration par le noir animal. Ce sel, décomposé par la quantité nécessaire d'acide sulfurique, donne l'acide, qui cristallise par évaporation lente, au-dessus de l'acide sulfurique, en une masse feuilletée.

Propriétés. — L'acide dibromacétique s'obtient en une masse cristalline blanche, mais non en cristaux isolés; il est très déliquescent et se dissout très bien dans l'alcool et l'éther. Il fond de 45 à 50 degrés et bout à 232-234 degrés, en se décomposant partiellement (Schæffer). L'acide impur ne cristallise que très difficilement ou pas du tout, aussi Perkin et Duppa l'ont-ils d'abord décrit comme un corps liquide. L'acide pur, lui-même, ne cristallise que très lentement dans le vide; mais, d'après Schæffer, on détermine très rapidement sa cristallisation par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré. L'acide dibromacétique appliqué sur la peau y produit de véritables brûlures.

Ses éthers s'obtiennent, aisément, en chauffant cet acide en tube clos avec les alcools.

BIBROMACÉTATES.

Ces sels, sauf ceux d'argent et de mercure, sont solubles et facilement cristallisables. Ils ont été décrits par Perkin et Duppa et par Schæffer.

Bibromacétate de potasse.

$$C^4HBr^2KO^4 + 1/2\,H^2O^2$$

Gros prismes transparents, inaltérables à l'air, aisément solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Bibromacétate d'ammoniaque.

$$C^4HBr^2(AzH^4)O^4 + 1/2\,H^2O^2.$$

Mêmes caractères que le précédent.

Bibromacétate de baryte.

$C^4HBr^2BaO^4 + 2H^2O^2$.

Prismes volumineux, brillants, transparents et incolores. Il s'effleurit à l'air.

Bibromacétate de plomb.

$C^4HBr^2PbO^4$.

Petites aiguilles blanches et brillantes, groupées en étoiles, anhydres, d'une saveur sucrée et métallique.

Bibromacétate mercureux.

Lamelles brillantes se décomposant à l'ébullition, comme le sel d'argent.

Bibromacétate d'argent.

$C^4HBr^2AgO^4$.

S'obtient, par double décomposition, en versant une dissolution d'azotate d'argent dans de l'acide dibromacétique. Petites aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau, noircissant à la lumière et se décomposant peu à peu ainsi que leur solution.

Lorsqu'on fait bouillir le dibromacétate d'argent avec de l'eau, il se dépose du bromure d'argent et la solution renferme les acides dibromacétique et glyoxylique libres (Perkin):

$$\underset{\text{Dibromacétate d'argent.}}{2C^4HBr^2AgO^4} + 2H^2O^2 = 2AgBr + \underset{\text{Acide dibromacétique.}}{C^4H^2Br^2O^4} + \underset{\text{Acide glyoxylique.}}{C^4H^4O^8}.$$

Chauffé avec de l'alcool, le bibromacétate d'argent se décompose en donnant un mélange d'éthers dibromacétique et diéthylglyoxylique.

Avec l'éther, à 100 degrés, il paraît se former le composé $C^8H^2Br^2O^8$, dérivant de 2 molécules de bibromacétate (Perkin).

ACIDE TRIBROMACÉTIQUE.

Équiv............. $C^4HBr^3O^4$.
Atom.............. $C^2HBr^3O^2 = C^2Br^3 - COOH$.

M. Gal l'a obtenu le premier, en 1863, en décomposant par l'eau le bromure de tribromacétyle; on le produit plus simplement en oxydant le bromal (Schæffer) ou l'hydrate de bromal par l'acide azotique (Gal); il se forme encore, en même

temps que les acides dibromacétique et dibromomalonique, dans l'action du brome sur une dissolution concentrée d'acide malonique (Petrieff).

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'acétone hexabromée, il se produit de la tribromacétamide, qui, décomposée par l'acide sulfurique, donne l'acide tribromacétique (Weidel et Gruber).

Préparation. — On dissout le bromal, ou l'hydrate de bromal, dans l'acide azotique fumant; orsque la dissolution est complète, on chauffe d'abord doucement; puis on modère s'il y a lieu la réaction, qui est terminée après quelques heures, quand il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes; par le refroidissement le liquide se prend en une masse cristalline d'acide tribromacétique, les cristaux sont égouttés sur un entonnoir, il suffit de les dissoudre dans l'eau froide et d'abandonner la solution à une lente évaporation pour obtenir l'acide tout à fait pur (Schæffer, H. Gal).

L'acide tribromacétique cristallise en grandes tables monocliniques, incolores et brillantes.

Prisme m avec la base p ; clivage suivant o^1.
Inclinaison $m:p = 109°54'$; $o^1:p = 107°42'$.

(P. Groth.)

Il est inaltérable à l'air; soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 135 degrés et bout à 250 degrés d'après Gal; il est fusible à 130 et bout à 245 degrés suivant Schæffer, en dégagant des vapeurs de brome et d'acide bromhydrique. Il est inodore à froid, mais sa vapeur est suffocante.

Cet acide humide, mis en contact avec la peau, y produit des brûlures très douloureuses.

L'acide tribromacétique, chauffé avec une dissolution aqueuse de potasse, éprouve une transformation analogue à celle de l'acide trichloracétique, c'est-à-dire qu'il donne un formiate alcalin et du bromoforme (Gal) :

$$C^4HBr^3O^4 + KO^2H = C^2HKO^4 + C^2HBr^3.$$

Son éthérification s'effectue avec la plus grande facilité, il suffit de le chauffer quelques instants avec un alcool, puis de traiter par l'eau pour isoler l'éther (Gal).

TRIBROMACÉTATES.

Ils sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et cristallisables, mais leurs solutions se décomposent facilement en bromoforme et carbonate, ce qui a également lieu pour l'acide libre. Ils ont surtout été décrits par Schæffer.

Tribromacétate de soude.

$C^4Br^3NaO^4 + 2\,1/2\,H^2O^2$.

Cristaux lamelleux blancs et brillants.

Tribromacétate de baryte.

$C^4Br^3BaO^4 + 1\,1/2\,H^2O^2$.

Tables minces et brillantes. Suivant M. Gal, longues aiguilles.

Tribromacétate de cuivre.

Aiguilles mamelonnées d'un vert bleuâtre. Suivant M. Gal, il se présenterait en prismes volumineux.

Tribromacétate de plomb.

$C^4Br^3PbO^4$.

Il forme de petites aiguilles anhydres, groupées en étoiles. Chauffé à 120-130 degrés, il donne du bromure de plomb et un sublimé d'acide tribromacétique.

Sel mercureux. — Petites lamelles cristallines, très instables.

Sel argentique. $C^4Br^3AgO^4$. — Petites lamelles instables comme pour le précédent.

ACIDE MONOBROMOMONOCHLORACÉTIQUE.

Équiv .... $C^4H^2ClBrO^4$.
Atom............. $C^2H^2ClBrO^2 = CHClBr - COOH$.

On l'obtient, d'après Cech et Steiner, en chauffant à 160 degrés, en tubes scellés, un mélange équimoléculaire de brome et d'acide monochloracétique. Il est bon d'ouvrir de temps à autre les tubes au cours de l'opération, pour diminuer la pression. Le produit formé passe de 200 à 230 degrés. Ce qui distille à 201 degrés est de l'acide chlorobromacétique.

C'est un liquide incolore, très caustique, qui n'a pu être obtenu cristallisé. Ses sels sont solubles.

Le chlorobromacétate d'argent, $C^4HClBrAgO^4$, cristallise en aiguilles ; sa dissolution aqueuse se décompose avec séparation de chlorure et de bromure d'argent.

ACIDE DICHLOROBROMACÉTIQUE.

Équiv............. $C^4HCl^2BrO^4$.
Atom.............. $C^2HCl^2BrO^2 = CCl^2Br - COOH$.

M. Neumeister l'obtient en chauffant, pendant une heure, à 100 degrés, au réfrigérant ascendant, un mélange de 1 partie de bromochloral avec 2 parties d'acide azotique fumant.

L'acide dichlorobromacétique cristallise, dans l'acide nitrique fort, en gros prismes à quatre pans. Il fond à 64 degrés, et bout, en se décomposant légèrement, à 215 degrés.

Il est très hygroscopique et très soluble dans l'eau et dans l'alcool; son odeur est piquante; il produit des ampoules sur la peau.

Si l'on fait bouillir sa dissolution, elle se décompose, et plus aisément en présence d'ammoniaque ou d'un alcali, en donnant du bromochloroforme et de l'acide carbonique.

Le zinc s'y dissout, sans dégagement d'hydrogène, avec formation de bromure de zinc.

DICHLOROBROMACÉTATES.

Ils sont le plus généralement cristallisables ; leurs solutions se décomposent par la chaleur.

Sel de potasse. $C^4Cl^2BrKO^4 + 3H^2O^2$. — Longs prismes rhombiques, aisément solubles dans l'eau, et moins dans l'alcool ; il s'effleurit dans l'air sec.

Sel de soude. $C^4Cl^2BrNaO^4 + 5H^2O^2$. — Grandes tables efflorescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et assez solubles dans l'éther. Il fond à 100 degrés dans son eau de cristallisation et devient anhydre à 120 degrés.

Sel d'ammoniaque. — Longues aiguilles déliées, hygroscopiques.

Sels de baryum et de calcium. — Ils sont incristallisables.

Sel de zinc. — Masse cristalline rayonnée, déliquescente.

Sel de plomb. $C^4Cl^2BrPbO^4 + 1/2\,H^2O^2$. — Prismes très brillants, inaltérables à l'air, assez solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool froid.

ACIDE CHLORODIBROMACÉTIQUE.

Équiv........ .... $C^4HClBr^2O^4$.
Atom.............. $C^2HClBr^2O^2 = CClBr - COOH$.

C'est l'analogue du précédent. M. Neumeister l'obtient, par le même procédé, en chauffant, pendant une heure à 100 degrés au réfrigérant ascendant, un mélange de 1 partie de chlorobromal et de 2 parties d'acide azotique fumant.

L'acide chlorodibromacétique cristallise dans l'acide nitrique en lamelles rhombiques ; il fond à 89 degrés et distille, en se décomposant partiellement, à 232-234 degrés. Comme l'acide précédent, il perd son brome sous l'action du zinc, et plus facilement que lui ; il est décomposé, même à froid, par les alcalis.

CHLORODIBROMACÉTATES.

Sel de potasse. $C^4ClBr^2KO^4$. — Prismes aplatis et brillants, inaltérables à l'air, efflorescents dans le vide, modérément solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de chaux. — Aiguilles inaltérables à l'air.

Sel de soude. — Courtes aiguilles déliquescentes.

Sel de zinc. — Masse cristalline rayonnée déliquescente.

Sel de plomb. $C^4ClBr^2O^4 + 1/2\,H^2O^2$. — Fines aiguilles, groupées en mamelons, difficilement solubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'alcool froid.

ACIDE IODACÉTIQUE.

Équiv.............. $C^4H^3IO^4$.
Atom.............. $C^2H^3IO^2 = CH^2I - COOH$.

Modes de formation. — L'iode ne peut être substitué directement à l'hydrogène de l'acide acétique ou de son anhydride, même en élevant la température et en tube clos ; de plus, à partir de 200 degrés, la masse charbonne avec dégagement d'acide iodhydrique (Perkin et Duppa, Gal). Toutefois, l'acide iodacétique a été obtenu, par Perkin et Duppa, en faisant réagir l'iodure de potassium sur l'éther monobromacétique. H. Muller l'a rencontré, en petite quantité, dans la préparation de l'acide monochloracétique par son procédé, où l'on emploie l'iode comme agent auxiliaire.

D'après M. Schützenberger, il se produit dans l'action de l'acide acétique anhydre sur l'iodol diacétochlorhydrique :

$$\underbrace{I(C^4H^3O^2)^2Cl}_{\text{Iodol diacéto-chlorhydrique.}} + \underbrace{(C^4H^3O^3)^2}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^4H^3IO^4}_{\text{Acide iodacétique.}} + \underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure d'acéthyle.}} + C^2O^4 + \underbrace{C^4H^3(C^2H^3)O^4}_{\text{Acétate de méthyle.}},$$

et en grande quantité, d'après le même auteur, lorsqu'on fait agir, suivant la méthode de substitution de Kékulé, à la fois l'iode et l'acide iodique sur l'anhydride acétique.

Il se forme une certaine quantité d'éther éthylique de l'acide iodacétique dans la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'éther sulfocyanacétique (Claesson).

Préparation. — On mélange le bromacétate d'éthyle, additionné de trois fois son volume d'alcool, avec de l'iodure de potassium en poudre fine, une action se manifeste immédiatement, le liquide devient jaunâtre et s'échauffe sensiblement. Après un contact de quelques heures, dans l'obscurité, à une température de 40 ou 50 degrés, on jette le mélange sur un filtre pour séparer le bromure de potassium, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool froid. On évapore ensuite au bain-marie les liqueurs alcooliques, et finalement on traite le résidu par l'eau, pour enlever les dernières traces de bromure de potassium :

$$\underset{\text{Éther bromacétique.}}{C^4H^2Br(C^4H^5)O^4} + KI = \underset{\text{Éther iodacétique.}}{C^4H^2I(C^4H^5)O^4} + KBr.$$

L'éther iodacétique obtenu de la sorte est saponifié, à l'ébullition, par une dissolution concentrée de baryte, jusqu'à ce que l'odeur de ce composé ne se fasse plus sentir. On élimine l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à cristallisation. Le sel de baryte est décomposé par la quantité nécessaire d'acide sulfurique et la liqueur filtrée est concentrée dans le vide sec, l'acide iodacétique cristallise (Perkin et Duppa).

Le procédé de M. Schützenberger est bien plus rapide et préférable. Il consiste à chauffer à l'ébullition (140 degrés) un mélange d'anhydride acétique, d'iode et d'acide iodique, dans les rapports donnés par l'équation :

$$\underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{acétique.}}}{5C^8H^6O^6} + 2IO^5 + 8I = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{iodacétique.}}}{10C^4H^3IO^4}.$$

On introduit l'acide iodique et l'anhydride dans un ballon à long col, que l'on chauffe doucement en remuant, pendant que l'on ajoute l'iode par portions. Ce dernier corps disparaît rapidement. La réaction étant terminée, le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline d'acide iodacétique, qu'il est facile de purifier en le faisant dissoudre dans la benzine bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en beaux feuillets nacrés.

L'acide iodacétique cristallise dans l'eau en plaques rhomboïdales incolores et élastiques, et dans la benzine en feuillets nacrés. Il n'est pas déliquescent ; il fond à 82 degrés et s'altère à cette température, en prenant une teinte rouge, due à la présence d'une petite quantité d'iode mis en liberté. Une température plus élevée le détruit compètement. Sa dissolution bouillie avec de l'oxyde d'argent se décompose en iodure d'argent et acide glycolique (Perkin et Duppa).

Il est décomposé à froid par l'acide iodhydrique, avec formation d'iode et d'acide acétique (Kékulé) :

$$C^4H^3IO^4 + HI = C^4H^4O^4 + 2I.$$

L'acide iodacétique ne s'éthérifie pas directement, et l'on ne peut obtenir son éther que par l'action de l'iodure de potassium sur les dissolutions alcooliques des acides monobromo ou monochloracétiques, ou en faisant agir l'iodure d'éthyle sur l'éther sulfocyanacétique (Perkin et Duppa, Boutlerow, H. Muller, Claesson).

IODACÉTATES.

Ils ont été préparés par Perkin et Duppa.

Iodacétate de potassium; iodacétate d'ammoniaque. — Sels très solubles et non déliquescents.

Iodacétate de baryte. $C^4H^2IBaO^4$. — Sel cristallisable, passablement soluble dans l'eau, se précipitant de cette solution par l'alcool.

Iodacétate de plomb. — Cristallisable en prismes quadrangulaires, il ne s'obtient que très difficilement. La dissolution de ce sel se détruit immédiatement à l'ébullition en donnant de l'iodure de plomb et de l'acide glycolique. La même décomposition a lieu lorsqu'on essaye de décomposer une dissolution d'iodacétate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

ACIDE DIIODACÉTIQUE.

Équiv............... $C^4H^2I^2O^4$.
Atom................ $C^2H^2I^2O^2 = CHI^2 - COOH$.

Il a été obtenu par Perkin et Duppa.

Pour le préparer, on introduit dans un flacon bouchant bien de l'éther diiodacétique jusqu'au tiers de sa capacité ; puis on ajoute du lait de chaux par petites portions, en ayant soin de secouer le mélange après chaque addition. On reconnaît que l'opération est terminée lorsqu'une goutte du liquide filtré, placée sur la langue, ne présente plus de saveur poivrée. On jette le tout sur un filtre et on lave à l'eau le résidu. La liqueur claire, évaporée jusqu'à ce qu'elle présente quelques indices de cristallisation, est alors décomposée par l'acide chlorhydrique ; l'acide biiodacétique se sépare aussitôt sous la forme d'une huile pesante, qui se prend, au bout de quelque temps, en une masse cristalline d'un jaune de soufre. On purifie ces cristaux par des lavages et par dessiccation dans le vide.

L'éther diiodacétique, employé à cette préparation, s'obtient en faisant agir l'éther dibromacétique sur l'iodure de potassium.

L'acide biiodacétique est peu soluble dans l'eau ; il se dissout en grande quantité dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent sous forme de magnifiques cristaux, par l'évaporation spontanée.

Exposé à l'air, il se volatilise lentement et finit par disparaître. L'acide azotique ne le décompose pas. Lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, une partie se sublime et l'autre se décompose, en émettant des vapeurs d'iode.

DIIODACÉTATES.

Les diiodacétates possèdent une couleur jaune, cristallisent facilement et ne s'altèrent pas à l'air, à l'exception toutefois des sels de potasse et de soude.

Sel de baryte. $C^4HI^2BaO^4$.— Gros rhomboèdres d'un jaune pâle, assez solubles dans l'eau.

Sel de plomb. $C^4HI^2PbO^4$. — Obtenu en versant une dissolution de diiodacétate de soude dans une solution d'acétate de plomb. C'est un précipité jaunâtre formé de petits cristaux.

Sel d'argent. $C^4HI^2AgO^4$. — Se prépare comme le précédent. Il est mieux cristallisé. Ce sel, chauffé sur une lame de platine, se détruit, avec une sorte d'explosion, en dégageant des vapeurs d'iode. Bouilli avec de l'eau, il se décompose en iodure d'argent et acide iodoglycolique :

$$C^4HI^2AgO^4 + H^2O^2 = AgI + C^4H^3IO^6.$$

BIBLIOGRAPHIE

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — ACIDES CHLORÉS, BROMÉS, IODÉS, ANHYDRIDES DE CES ACIDES.

AMATO. — Action du cyanure de potassium sur l'éther bichloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXII, 389, et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 122.
— Éther dichloracétique. Action du cyanate de potasse. *Journ. f. prak. Chem.*, VIII, 414, et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 73.
H. ANTHOINE. — Anhydrides des acides trichloracétiques. *Chem. Centralblat.*, 791 (1883), et *Jahresb.*, 1032 (1883).
BAEYER. — Action du sodium sur l'éther bromacétique. *Zeitschr. Chem. Pharm.*, 712 (1864), et *Jahresb.*, 397 (1864), et *Ann. chim. et phys.* [4], IV, 503.
BARTH. — Formation d'acide bromacétique dans l'action du brome sur la glycérine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 341, et *Jahresb.*, 451 (1862) et *Rép. chim. pure*, V, 369.
BECKURTS et R. OTTO.. — Action de la chaleur et de l'eau sur les sels d'argent des acides acétiques, chlorés, etc., dibromacétates. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 576 à 591, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 444.

BOURGOIN. — Trichloracétate de potasse, action du cyanure de potassium. *Comptes rendus*, XCIV, 448, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 403.
— Préparation de l'acide malonique par l'acide monochloracétique. *Ann. chim. et phys.* [5], XX, 273.
BOUTLEROW. — Ether iodacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 479 (1872), *Corresp.* et *Jahresb.*, 494 (1872).
BUCHANAN. — Acide monochloracétique, action de l'eau. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 340, et *Bull. Soc. chim.*, XV, 209.
BUCKNEY et THOMSON. — Anhydride trichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 698, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 370.
CAHOURS. — Densité de vapeur de l'acide chloracétique. *Comptes rendus*, LVI, 902.
— Transformation de l'acide monochloracétique en glycocolle. *Comptes rendus*, XLVI, 1044 (1858), et *Rép. chim. pure*, I, 32 (1859).
CARIUS. — Préparation de l'acide dibromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, III, 336, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 170.
CECH et SCHWEBEL. — Préparation de l'acide dichloracétique par le chloral et le cyanure de potassium; sel d'aniline. *Deuts. chem. Gesells.*, 288 (1877), et *Jahresb.*, 682 (1877), et *Bull Soc. chim.*, XXVII, 555.
CECH et STEINER. — Acide chlorobromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1174, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 264.
CLAESSON. — Ether iodacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1349 (1877).
CLARKE et MARY OWENS. — Chloro, dichloro, trichloroacétate d'urane et de sodium; bromacétate d'urane et de sodium. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 35, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 441
CLAUS. — Acide trichloracétique, action de la sulfo-urée. *Liebig's Ann. chem.*, CLXXIX, 128, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 161.
— Discussion sur la formation de l'acide dichloracétique par le chloral. *Deuts. chem. Gesells.*, 496 (1878), et *Jahresb.*, 677 (1878).
CLAUS et NAHMACKER. — Préparation de l'acide monochloracétique par l'oxydation de la dichlorhydrine. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 353, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 558.
CLAUS et RIMBACH. — Acide trichloracétique, action de la sulfo-urée. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 226, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 272.
CLAUS et WEISS. — Action du cyanure de potassium sur l'éther dichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 496 (1878), et *Jahresb.*, 678 (1878).
A. CLERMONT. — Modes de préparation de l'acide trichloracétique et trichloracétates. *Comptes rendus*, LXXIII, 113 et 511, et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 285; *Comptes rendus*, LXXIV, 942 et 1492; *Comptes rendus*, LXXVI, 774; *Comptes rendus*, LXXXI, 1270, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 562.
— Acide trichloracétique et trichloracétates. *Ann. chim. et phys.* [5], II, 401.
— Acide trichloracétique anhydre. *Comptes rendus*, LXXXVI, 337, et *Bull. Soc. ch.*, XXX, 505.
— Préparation des éthers de l'acide trichloracétique. *Comptes rendus*, XCVI, 437, et *Bull. Soc. chim.*, XL, 302.
S. CLOEZ. — Acide trichloracétique par l'éther formique perchloré. *Ann. chim. et phys.* [3], XVII, 300, et *Ann. Ghem. u Pharm.*, LX, 260.
COLLMANN. — Acide monochloracétique, action du sulfite de soude. *Ann. Ghem. u Pharm.*, CXLVIII, 101, et *Bull. Soc. chim.*, XI, 320.
CRAFTS. — Acide bromacétique dans l'action du brome sur l'éther acétique. *Bull. Soc. chim.*, III, 394 (1865).
CRUM-BROWN. — Action de l'acide bromacétique sur les sulfures des radicaux forméniques. *Deuts. chem. Gesells*, 1384 (1873).
CRUM-BROWN et LETT. — Action de l'acide bromacétique sur les sulfures des radicaux forméniques. *Deuts. chem. Gesells.*, 695 (1874), et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 460.
DEBUS. — Action de l'eau sur le dibromacétate d'argent. Dichloracétate d'éthyle. *Ann. Ghem. u. Pharm.*, CXXVI, 153, et *Jahresb.*, 375 (1866).
DEMOLE. — Formation d'acide bromacétique et dibromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 555, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 496.
— Transformation de l'éthylène dibromé en acide bromacétique, et de l'éthylène tribromé en acide dibromacétique. *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 206, 208, et XXX, 483.
DUMAS. — Acide trichloracétique et trichloracétates. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 76 et suiv. (1840).
DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC. — Transformation du trichloracétate d'ammoniaque en trichloracétonitrile. *Comptes rendus*, XXV, 443.
FAHLBERG. — Action de l'acide bromhydrique sur l'acide glycolique. *Journ. prak. Chem.* [2], VII, 329, et *Jahresb.*, 539 (1873).

FINKELSTEIN. — Transformation de l'acide monochloracétique en acide malonique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 372, et *Bull. Soc. chim.*, IV, 372.
FITTIG et THOMSON. — Acide chloracétique, action de l'eau. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 1197, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 79.
FRANCHIMONT. — Préparation de l'acide bromacétique et de l'acide malonique. *Deuts. chem. Gesells.*, 216 (1874).
FRIEDRICH RICH. — Distillation sèche du dichloracétate de potasse. *Liebig's Ann. chem.*, CCVI, 254, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 448.
FÜRST. — Transformation de l'éthylène en acide monochloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCVI, 78, et *Jahresb.*, 347 (1881).
GAL. — Recherches sur les acides anhydres, acides chloracétiques et bromacétiques. *Comptes rendus*, LIV, 570, et *Rép. chim. pure*, IV, 178 et 301, et *Ann. chim. et phys.* [3], LXVI, 188.
— Action de l'iode sur l'anhydride acétique. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVI, 194, et *Jahresb.*, 239 (1862).
— Acide tribromacétique et éther monobromacétique. *Ann. chim. et phys.* [4], VII, 235, et *Rép. chim. pure*, V, 388, 389 et 507, et *Comptes rendus*, LVI, 1257.
— Acide tribromacétique par l'hydrate de bromal. *Comptes rendus*, LXXVII, 786, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 78 et 162.
— Action du protochlorure de phosphore sur l'acide monochloracétique. *Bull. Soc. chim*,, I, 428.
— Action des composés halogènes du phosphore sur l'acide trichloracétique. *Bull. Soc. chim.*, XX, II et suiv.
GEUTHER et BROCKHOFF. — Acide monochloracétique dans l'action de la potasse alcoolique, sur le chlorure d'éthylène bichloré. *Journ. prak. Chem.* [2], VII, 101, *Jahresb.*, 316, 318 (1873).
GEUTHER et FISCHER. — Acide dichloracétique par l'éthylène perchloré. *Jen. Zeitsch. fur Med.*, et *Jahresb.*, 316 (1864).
GEUTHER. — Même sujet, *Jahresb.*, 316-317 (1864).
GIACOSA. — Action du pyrogallate de soude sur l'acide monochloracétique. *Journ. prak. Chem.* [2], XIX, 396, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 163.
GLŒCKNER. — Nouveau mode de production de l'acide monobromacétique. *Ann. Chem. und Pharm.*, suppl., VII, 107, et *Bull. Soc. chim.*, XIII, 429.
E. GRIMAUX. — Acide bromacétique dans l'action du brome sur l'acétate de méthyle. *Bull. Soc. chim.*, XXII, 24 (1874).
HAARMANN. — Acide dibromacétique dans l'action du brome sur l'aldéhyde. *Deuts. chem. Gesells.* 758 (1870), et *Jahresb.*. 601 (1870), et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 383.
HEINTZ. — Transformation de l'acide chloracétique en acides glycolamidiques par l'ammoniaque. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLV, 49, et *Bull. Soc. chim.*, X, 253, et *Ann. chim. et phys.* [4], XIV, 455.
— Éther monochloracétique. *Pogg. Ann.*, CXIV, 440, et *Jahresb.*, 446 (1861).
— Action de l'eau et des bases sur l'acide monochloracétique, etc. *Jahresb.*, 439 à 445 (1861).
— Action de l'éthylamine sur l'acide monochloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXIX, 27, et *Bull. Soc. chim.*, II, 380.
— Action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique. *Poggendorff's Ann.*, CXV, 165, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXII, 257, et *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 97.
— Même sujet. *Ann. Chem. u. Pharm.*· CXXIV, 297, et *Rép. chim. pure*, V, 330.
— Action du méthylate et de l'éthylate de soude sur l'acide monochloracétique. *Monatsber. der Kœnig. Preuss. Acad. Vissenschaften* (août 1859), 554, et *Rép. chim. pure*, II, 96, et *Ann. chim. et phys.* [3], LVIII, 247.
— Même sujet, et action de l'hydrate de soude et du phénate de sodium. *Pogg. Ann.*, CIX, 301 et 470, CXI, 552, et CXV, 280, et *Rép. chim. pure*, II, 297, et IV, 354.
— Action de l'éthylamine sur l'acide monochloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXII, 1, CXL, 127, et *Bull. Soc. chim.*, IV, 138.
— Action de la diéthylamine sur l'acide monochloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXL, 217, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 429.
HELL et MULHAUSER. — Produit d'addition de l'acide bromhydrique et de l'acide bromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 241, et XII, 735.
L. HENRY. — Acide chloracétique et bromacétique dans l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur le glycolate et l'acétate d'éthyle. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLVI, 176, et *Comptes rendus*, LXXI, 315.
— Distillation sèche du trichloracétate de sodium. *Deuts. chem. Gesells.*, XII 1844, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 355.
— Acide chloracétique dans l'oxydation du chloronitrate d'éthylène par l'acide azotique. *Compt. rend.*, XCVI, 1151.

HLASIWETZ et HABERMANN. — Acide dichloracétique par l'action du chlore et de l'eau sur la phloroglucine. *Wien. Akad. Ber.* [2° abtheil], LXII, 125, et *Bull. Soc. chim.* [2], XIV, 264.
— Acides bromacétique et bibromacétique formés dans l'action du brome sur les matières protéiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLIX, 304, et *Jahresb.*, 838 (1871), et *Bull. Soc. chim.*, XVI, 350.
R. HOFFMANN. — Acide chloracétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CII, 1.
— Acide bromacétique. *Ibid.*, 19, et *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 215.
X. VAN'T HOFF. — Action du brome et de l'iode sur l'acide trichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 678, 698, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 370.
HORMANN. — Acide monochloracétique dans l'oxydation de la dichlorhydrine. *Deuts. chem. Gesells.*, 1706 (1880), et *Jahresb.*, 716 (1880).
HUPPERT. — Action de l'acide chloracétique sur la méthylguanidine, la morphine, etc. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 879, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 52.
JAGER. — Action de l'acide monochloracétique sur les sulfocyanates des monamines aromatiques. *Journ. prak. Chem.* [2], XVI, 17, et *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 281.
JUDSON. — Sur la préparation de l'acide trichloracétique par le chloral, trichloracétates. *Deuts. chem. Gesells.*, III, 766, 782, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 391.
J. KACHLER. — Acide bromacétique, action de l'acide nitrique. *Monatshefte Chem.*, II. 558, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 212.
KAMMERER. — Action de l'acide monochloracétique sur le sulfate d'argent. *Deuts. chem. Gesells.*, 219 (1871), et *Jahresb.*, 654 (1871).
KÉKULÉ. — Transformation de l'acide glycolique en acide monobromacétique par HBr. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXX, 11, et *Ann. chim. et phys.* [4], II, 476.
— Acide iodacétique, décomposition par l'acide iodhydrique. *Journ. chem. Soc.*, 2° sér., II, 206, et *Ann. chim. et phys.* [4], II, 478.
— Action de la chaleur sur le monochloracétate de potasse, acide glycolique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CV, 286, et *Ann. chim. et phys.* [3], LIII, 495.
KESSEL. — Action de l'ammoniaque sur le bromacétate et le dibromacétate d'éthyle. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 2115, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 406.
KLIEN. — Action de l'éthylate de soude sur l'acide trichloracétique. *Jen. Zeitschr. f. Méd.* [2], III, 2° suppl., 63, et *Jahresb.*, 521 (1876).
KOLBE. — Acide monochloracétique; action de l'azotite de potasse. *Journ. prak. Chem.* [2], V, 427, et *Jahresb.*, 296 (1872).
— Acide trichloracétique par l'éthylène tétrachloré en présence du chlore et de l'eau et par l'oxydation du chloral, etc. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LIV, 182.
— Transformation de l'acide monochloracétique en acide cyanacétique et acide malonique. *Journ. of chem. Soc.* (avril 1864), 109, et *Bull. Soc. chim.*, II, 379, et *Ann. chim. et phys.* [4], III, 463.
KOMNENOS. — Acide dichloracétique; action sur le malonate d'argent. *Liebig's Ann.*, CCXVIII, 145 à 169, et *Bull. Soc. chim.*, XL, 472.
KRAFFT. — Acide trichloracétique. Chloruration complète. Perchlorméthane. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 1085, et *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 267.
F. LEBLANC. — Acide monochloracétique et trichloracétique. *Ann. chim. et phys.* [3], X, 205 et 212.
LOUGUININE. — Acide mono et trichloracétique. Chaleur de combinaison avec la soude. *Ann. chim. et phys* [5], XVII, 251 et 256.
MALAGUTI. — Acide trichloracétique et éther par l'aldéhyde perchlorée. *Ann. chim. et phys.* [3], XVI, 10 et suiv.
MALY. — Action de l'acide chloracétique sur le sulfocarbamide. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVIII, 133, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 126.
MATTEUCCI. — Action du chlore sur l'acide acétique. *Ann. Chim. et Phys.* [2], LII, 136.
MAUMENÉ. — Acide dichloracétique par le chloral. *Comptes rendus*, LXI, 954.
— Acide bichloracétique et trichloracétique. *Comptes rendus*, LIX, 84, et *Bull. Soc. chim.*, I, 417 à 422.
MELSENS. — Acide trichloracétique transformé en acide acétique. *Ann. Chem. u. Phys.* [3], X, 233, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, XLII, 111.
MENSCHUTKIN. — Vitesse d'éthérification des acides monochloracétique et trichloracétique. *Ann. chim. et phys.* [5], XXX, 123.
J. MEYER. — Action de l'ammoniaque de l'aniline et de la toluidine sur l'acide chloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1152, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 311 et 313.
— Action du pentasulfure de phosphore sur les acides acétiques chlorés. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 1507, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 347.

V. Meyer. — Discussion sur la formation de l'acide chloracétique par l'hydrate de chloral et le cyanure de potassium. *Deuts. chem. Gesells.*, 1740 (1877).
Michael. — Préparation de l'acide bromacétique. *Amer. chem. Journ.*, V, 202, et *Bull. Soc. chim.*, XLI, 649.
Michaelson et Lippmann. — Action de l'acide monobromacétique sur l'aniline. *Comptes rendus*, LXI, 739, et *Bull. Soc. chim.*, V, 385.
Müller (Hugo). — Transformation de l'acide chloracétique en acide cyanacétique par l'action du KCy. *Bull. Soc. chim.*, I, 167.
— Préparation des acides mono et bichloracétiques, bichloracétates. *Zeitschr. Chem.*, 102 (1862); *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 156, et en outre *Bull. Soc. chim.*, II, 126.
— Acide iodacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 156.
— Éther iodacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXI, 350, et *Jahresb.*, 318 (1864).
Naumann. — Acide bromacétique par l'action de l'eau sur le bromure d'acétyle bromé. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXIX, 257, et *Jahresb.*, 320 (1864), et *Bull. Soc. chim.*, I, 464.
Nencki. — Action de l'acide chloracétique sur le rhodanate d'ammoniaque. *Journ. prak. Chem.* [2], XVI, 1, et *Jahresb.*, 679 (1877).
— Acide chloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 2827 (1883), et *Jahresb.*, 1039 (1883).
— Action de l'acide monochloracétique sur l'acide sulfocyanique et ses sels. *Journ. prak. Chem.* [2], XVI, 1, et *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 277.
— Chloracétate de guanidine. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 1584, et *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 547.
Neumeister. — Acides dichlorobromacétique et chlorodibromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 602 (1882), et *Jahresb.*, 816 (1882).
A. Oppenheim. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide sulfurique chloracétique. *Deuts. chem Gesells.*, 735 (1870).
F. Oppenheim. — Voy. Wallach et Oppenheim.
Ostwald. — Acide dichloracétique. *Journ, prak. Chem.* [2], XVIII, 328 à 371, et *Jahresb.*, 27 (1878).
Paterno. — Acide dichloracétique par l'oxydation de la dichloraldéhyde. *Zeitschr. chem.*, 393 (1869), et *Jahresb.*, 503 (1869).
Perkin. — *Zeitschr. Chem.*, 166 (1861).
— Préparation de l'acide dibromacétique et dibromacétate d'argent, etc., par l'anhydride acétique. *Chem. News*, XXXI, 65, et *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 180.
— Action de l'eau sur le dibromacétate d'argent. Acide glyoxylique. *Journ. Chem. Soc.*, II, 90 (1877), et *Jahresb.*, 695 (1877).
Perkin et Duppa. — Action du brome sur l'acide acétique et bromacétates. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CV, 51, et CVIII, 106 et *Rép. chim. pure*, I, 178.
— Sur l'acide biniodacétique. *Journ. chem. Soc.*, XIII, 1; *Comptes rendus*, L, 1155, et *Rép. chim. pure*, II, 296.
— Recherches sur l'acide iodacétique. *Ann. Chem. und Pharm.*, CXII, 125; *Comptes rendus*, XLIX, 93, et *Rép. chim. pure*, I, 501 (1859).
— Acide dibromacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CX, 115, et *Comptes rendus*, XLVII, 1017.
— Acide dibromacétique préparé à l'état pur. *Journ. chem. Soc.*, 197 (1868), et *Bull. Soc. chim.*, X, 254.
Petrieff. — Acide dibromacétique; action de KCy. *Deuts. chem. Gesells.*, 414 (1878) (corresp.).
— Acide dibromacétique, dans l'action du brome dans l'acide malonique. *Deuts. chem. Gesells.*, 730 (1875).
Pinner et Fuchs. — Acide dichloracétique; formation dans l'action de l'acétate d'ammonium sur le cyanure de chloralacétyle. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 1058, et *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 225.
Raabe. — Acide trichloracétique réactif de l'albumine. *Russ. Zeitschr. Pharm.*, XX, 445, et *Jahresb.*, 1227 (1881).
Rathke. — Action de l'acide trichloracétique sur le sulfite de potasse. *Ann. Chem. u. Pharm*, CLXI, 149 et 166; *Bull. Soc. chim.*, XVII, 313.
Reinecke. — Action de l'acide bromacétique sur le benzoate d'argent. *Zeitschr. Chem.*, 117 (1865), et *Jahresb.*, 343 (1865).
Remi. — Acide dibromacétique dans l'action de KCy alcoolique sur le bromal. *Deuts. chem. Gesells.*, 695 (corresp.) (1875).
Saarbach. — Acide monochloracétique; action de l'eugénol, du thymol de l'orcine. *Journ. prak. Chem.* [2], XXI, 151 à 172, et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 512.
Schaeffer. — Acide bibromacétique et bibromacétates, tribromacétique et ses sels. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 366, et *Bull. Soc. chim.*, XV, 215 et 216.
Schreiber. — Acide dichloracétique, action de l'éthylate de sodium. *Zeitschr. f. Chem.*, VI, 167, et *Bull. Soc. chim.*, XIII, 519.

Schreiber (Gehr.). — Action de quelques bases métalliques et de quelques sulfures sur l'acide monochloracétique. Formation de glycolates et diglycolates. *Journ. f. prak. Chem.*, XIII, 436 à 475, et *Bull. Soc chim.*, XXVII, 177.

P. Schutzenberger. — Acide iodacétique. *Comptes rendus*, LXVI, 1340, et *Zeitschr. Chem.*, 484 (1868), et *Traité de chim. générale*, IV, 491.

Schultze. — Chloracétate d'ammoniaque, action du sulfure ammonique. *Zeitschr. f. Chem.* nouv. sér., I, 73, et *Bull. Soc. chim.*, V, 131.

Sell et Lippmann. — Action du mercure éthyle sur le monobromacétate d'éthyle. *Journ. prak. Chem.*, XCIX, 431, et *Jahresb.*, 502 (1866).

Sell et Salzmann. — Acide bromacétique dans l'action du brome sur la soude alcoolique. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 496.

Steiner. — Action de l'argent sur l'acide bromacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 184, et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 166.

Thomson. — Acide chloracétique, décomposition par l'eau. *Liebig's Ann. Chem.*, CC, 75, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 647.

Vohlard. — Acide monochloracétique ; action de la méthylamine, de la sarcosine. *Ann. chim. et phys.* [3], LXVII, 237.

— Action de l'acide chloracétique sur la sulfocarbamide. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVI, 383, et *Bull. Soc. chim.*, XX, 182.

— Acide trichloracétique dans l'oxydation de l'hydrate de chloral par l'acide chromique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVI, 383.

O. Wallach. — Transformation du chloral en acide trichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 251, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 406.

— Transformation du chloral en acide dichloracétique par le cyanure de potassium. *Deuts. chem. Gesells.*, VI, 114, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 505.

— Acide dichloracétique par l'action du ferrocyanure de potassium sur l'hydrate de chloral. Transformation du cyanhydrate de chloral en acide dichloracétique. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 1525, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 128.

— Discussion sur la formation de l'acide dichloracétique par l'action du cyanure et du ferrocyanure de potassium sur le chloral. *Deuts. chem. Gesells.*, 2120 (1877).

— *Ann. Chem. Pharm.*, CLXXIII, 299.

— Acide dichloracétique par le chloral et le cyanure de potassium. *Deuts. chem. Gesells.*, 477 (1877).

Wallach et Oppenheim. — Préparation de l'acide dichloracétique par l'action du KCy sur l'hydrate de chloral. *Deuts. chem. Gesells.*, 1213 (1876), et *Jahresb.*, 521 (1876).

Weidel et Gruber. — Acide tribromacétique par l'acétone hexabromée. *Deuts. chem. Gesells.*, X, 1137, et *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 259.

De Wilde. — Action du protochlorure de phosphore sur l'acide monochloracétique. *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 2e sér., XVI, n° 12, et *Bull. Soc. chim.*, I, 423 et 431, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXX, 372.

Willm. — Ether monochloracétique et monochloracétamide. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 97.

A. Wurtz. — Acide chloracétique par l'action de l'eau sur le chlorure d'acétyle chloré. *Ann. chim. et phys.* [3], XLIX, 61, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CII, 96.

CHAPITRE III

ACIDE PROPIONIQUE

Équiv.... $C^3H^6O^2$.
Atom..... $C^6H^6O^4 = CH^3.CH^2.CO^2H$.

C^6	36	48,65
H^6	6	8,11
O^4	32	43,24
	74	100,00

Syn. — *Acide métacétique.* — *Acide métacétonique.*

HISTORIQUE.

Cet acide a été découvert par Gottlieb dans les produits de l'action de la potasse caustique sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite. Lorsqu'on chauffe ces substances avec trois fois leur poids de potasse caustique, et qu'on distille avec de l'acide sulfurique étendu, après que le dégagement d'hydrogène a cessé, on recueille à la distillation un liquide contenant les acides formique, acétique, propionique ; on opère la séparation par distillation, par saturation fractionnée ou par cristallisation des sels (1). Il a aussi été préparé en oxydant le *métacétone* de Fremy (propione), d'où les noms d'acides métacétique et métacétonique. On l'a retrouvé dans certains vins naturels ou altérés (Béchamp) ; dans certaines fermentations (Keller) ; dans la putréfaction des pois et lentilles, exposés à l'action de l'eau et du soleil (Bœhme) ; dans les produits de la distillation du bois (Barré, Auduson).

L'acide propionique a été rencontré par Renard, avec quelques-uns de ses homologues, dans les produits de la distillation pyrogénée de la colophane. On traite par la soude les produits passant au-dessus de 200 degrés ; on amène à consistance sirupeuse et l'on traite par l'acide sulfurique en excès : l'acide propionique, qui monte à la surface, est distillé, traité par le chlorure de calcium, et finalement soumis à la distillation fractionnée pour recueillir ce qui passe à 141-142 degrés.

Il a été étudié par plusieurs chimistes, notamment par Linnemann, I. Pierre

(1) Gottlieb, *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. LII, p. 121.

et Puchot, Beckurts et Otto, Fitz, Freund, Mauthner et Suida. Sa synthèse a été faite par Wanklyn, Berthelot, Hagemann, Van't Hoff.

Il est isomérique avec l'acide éthylformique de M. Berthelot.

L'*acide butyroacétique* de Nicklès, obtenu dans la fermentation du tartrate de calcium, n'est autre chose que de l'acide propionique (1). Une réaction analogue se produit, suivant Keller, lorsqu'on abandonne à la fermentation des déchets de cuir avec de l'eau et de la craie pulvérisée. Au bout de quelques jours en été, d'un mois en hiver, la masse se boursoufle, s'affaisse et cède à la distillation, en présence de l'acide sulfurique, un mélange d'acide acétique et d'acide propionique.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide propionique prend régulièrement naissance dans un certain nombre de réactions :

1° Lorsqu'on oxyde l'alcool propylique ordinaire :

$$C^6H^8O^2 = 2\,O^2 = H^2O^2 + C^6H^6O^4.$$

Il y a d'abord formation d'aldéhyde propylique (Pierre et Puchot). Dans les mêmes circonstances, l'alcool isopropylique ne donne pas trace d'acide propionique (Berthelot).

2° Dans l'oxydation du propylène ou de l'allylène par l'acide chromique pur en dissolution dans l'eau (Berthelot). Avec le propylène, il y a d'abord formation d'un peu d'aldéhyde propionique, accompagné d'acétone, puis d'acide propionique :

$$C^6H^6 + O^2 = C^6H^6O^2.$$
$$C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4.$$

Avec l'allylène, il y a à la fois oxydation et hydratation :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Il se forme en même temps des acides acétique et formique, produits d'une oxydation plus avancée.

3° Lorsqu'on chauffe avec de l'eau, en présence d'un alcali ou d'un acide, le *nitrile propionique*, C^6H^5Az :

$$C^6H^5Az + 2\,H^2O^2 = C^6H^6O^4 + AzH^3,$$

réaction synthétique qui revient à faire agir sur l'alcool le nitrile de l'acide formique, c'est-à-dire l'acide cyanhydrique, puisqu'on obtient le nitrile propionique en attaquant un éthylsulfate par un cyanure alcalin :

$$C^4H^4(S^2NaHO^8) + C^2AzK = S^2NaKO^8 + C^6H^5Az.$$

(1) Fitz, *Deuts. chem. Gesellsch.* (1878), p. 1830; (1879), p. 474.

4° Dans l'hydrogénation de l'acide acrylique (Linnemann) :

$$C^6H^4O^4 + H^2 = C^6H^6O^4,$$

ainsi que dans la réduction de l'acide lactique (Lautemann) et de l'acide pyruvique (Wislicenus), au moyen de l'acide iodhydrique :

$$C^6H^6O^6 + H^2 = H^2O^2 + C^6H^6O^4.$$
$$C^6H^4O^6 + 2H^2 = H^2O^2 + C^6H^6O^4.$$

On peut aussi attaquer l'acide lactique par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit le chlorure de lactyle, composé que l'eau transforme en acide chloropropionique :

$$C^6H^6O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + H^2O^2 + C^6H^4Cl^2O^2.$$
$$C^6H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^6H^5ClO^4.$$

Or, l'hydrogène naissant transforme ce dérivé en acide propionique (Ulrich).

Chauffé avec l'acide bromhydrique, l'acide lactique engendre un acide bromopropionique, que l'hydrogène naissant transforme en acide propionique (Kékulé) :

$$C^6H^6O^6 + HBr = H^2O^2 + C^6H^5BrO^4.$$

5° Lorsqu'on attaque l'acide glycérique par l'iodure de phosphore, en présence d'une petite quantité d'eau (Beilstein) :

$$C^6H^6O^8 + PhI^2 = HI + PhO^4 + C^6H^5IO^4.$$

Le composé PhO^4 se dédoublant au contact de l'eau en acides phosphorique et phosphoreux :

$$2PhO^4 + 3H^2O^2 = PhH^3O^8 + PhH^3O^4.$$

6° En chauffant l'acide méthylcrotonique avec de l'hydrate de potassium (Frankland et Duppa) (1).

7° En chauffant l'argirescine, extraite des marrons d'Inde, avec la potasse caustique :

$$C^{108}H^{86}O^{48} + 3H^2O^2 = C^{96}H^{80}O^{46} + 2C^6H^6O^4.$$

Le corps complémentaire qui prend naissance est l'*acide escinique* de Rochleder.

8° Lorsqu'on attaque à chaud l'alcoolate de sodium sec par l'oxalate de potassium (Van't Hoff) :

$$C^4K^2O^8 + C^4H^5NaO^2 = C^2K^2O^6 + C^6H^5NaO^4.$$

(1) *Chem. Soc. Journ* [2], t. III, p. 133.

Dans cette réaction, qui revient en somme à fixer les éléments de l'oxyde de carbone sur l'alcool, il se forme un produit huileux, volatil, qui paraît être un produit acétonique. Distillé avec de l'acide sulfurique, le résidu fournit un liquide très acide, ayant l'odeur des acides gras volatils; transformé en sel d'argent, après la destruction de l'acide formique, ce résidu donne un sel qui possède la composition du propionate d'argent.

9° Lorsqu'on fait réagir l'oxyde de carbone sur l'alcoolate de baryum (Berthelot):

$$C^4H^5BaO^2 + C^2O^2 = C^6H^5BaO^4.$$

Toutefois, il se forme surtout dans cette réaction de l'*acide éthylformique*, ou plus exactement de l'éthylformiate de baryum:

$$C^4H^4(C^2HBaO^4),$$

corps isomérique avec le propionate de baryum, et que l'eau dédouble immédiatement en alcool et formiate de baryum:

$$C^4H^4(C^2HBaO^4) + H^2O^2 = C^2HBa^4 + C^4H^6O^2.$$

10° En fixant l'acide carbonique sur le sodium-éthyle (Wanklyn):

$$C^4H^5Na + C^2O^4 = C^6H^5NaO^4.$$

On agite ensemble 10 parties de zinc-éthyle et 1 partie de sodium; on ajoute du mercure pour dissoudre le zinc précipité; on fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique, ce qui fournit une masse cristalline, qu'on traite par l'éther ordinaire, puis par l'eau. Le résidu de l'évaporation à sec est décomposé par l'acide sulfurique.

11° Enfin, l'acide propionique prend naissance dans l'oxydation de différents corps contenant le groupement propylique, comme le propione, divers dérivés glycériques, etc.; dans la fermentation de la glycérine et de certains champignons qui renferment du gallate ou du lactate de chaux (Fitz, Strecker); lorsqu'on attaque l'acide valérianique par le permanganate de potassium (Neubauer); l'acide succinique par l'oxyde d'urane (Seekamp); l'acide angélique par la potasse caustique (Chiozza).

On prépare l'acide propionique au moyen de l'alcool propylique, du cyanure d'éthyle ou de l'acide lactique.

1° Dans un mélange formé de 400 grammes de bichromate de potassium, 100 grammes d'eau et 50 grammes d'acide sulfurique, on fait arriver goutte à goutte un mélange refroidi de 500 grammes d'eau, 500 grammes d'acide sulfurique et 122 grammes d'alcool propylique pur, en ayant soin d'agiter constamment. Il se dépose un sel violet, grenu, qu'on lave, après avoir enlevé l'eau mère acide; celle-ci, additionnée des eaux de lavage, est soumise à la distillation, qu'on arrête lorsque le résidu de la cornue est devenue sirupeux et commence à

mousser, ce qui a lieu vers 113-114 degrés. Le liquide distillé est neutralisé par la potasse. Le propionate de potassium, additionné de 8 à 10 fois son poids d'eau, est ensuite traité par l'acide sulfurique, qu'on ajoute avec précaution afin d'éviter une brusque élévation de température. Lorsque le premier équivalent d'acide a été introduit, on ajoute encore un demi-équivalent et l'on maintient la température à 80 degrés environ : il se sépare un liquide jaunâtre, tandis que la couche saline inférieure, d'abord pâteuse, se solidifie. La couche liquide est formée surtout d'acide propionique, mais elle se prend ordinairement en masse cristalline par le refroidissement, effet dû à la présence d'une certaine quantité de sulfate de potassium. On distille et on recueille finalement ce qui passe à 140-141 degrés. C'est de l'acide propionique pur (Isidore Pierre et Puchot).

Le rendement est de 75 pour 100 du poids de l'alcool employé.

2° Le cyanure d'éthyle est décomposé par de l'acide sulfurique, ajouté peu à peu, et additionné au préalable des 3/7 de son poids d'eau. Après dix-huit heures de repos, on chauffe pendant six heures au bain-marie ; on distille, on neutralise le produit de la distillation par la soude. Le propionate desséché est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique gazeux (Linnemann).

Beckurts et Otto conseillent de chauffer à 100 degrés, au réfrigérant à reflux, 50 grammes de propionitrile avec 150 grammes d'un mélange formé de 3 volumes d'acide sulfurique et 2 volumes d'eau. La réaction est terminée lorsque la couche oléagineuse qui monte à la surface n'augmente plus de volume, ce qui exige environ deux heures pour les proportions ci-dessus. On laisse refroidir, on décante et on distille, de manière à recueillir ce qui passe à 140 degrés. Ce procédé repose sur l'insolubilité presque complète de l'acide propionique dans le sulfate d'ammoniaque qui prend naissance dans la réaction :

$$2\,C^6H^5Az + S^2H^2O^8 + 4\,H^2O^2 = S^2(AzH^4)^2O^8 + 2\,C^6H^6O^4.$$

3° Ulrich ayant transformé l'acide lactique en acide propionique, Lautemann a proposé l'emploi de l'acide iodhydrique pour opérer cette réduction.

Dans 140 grammes d'eau tenant en suspension 60 grammes d'iode, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; on filtre, on ajoute 60 grammes d'acide lactique sirupeux, on distille environ 100 grammes de liquide, et l'on fait bouillir le reste au réfrigérant ascendant pendant quatre heures environ. On fait alors retomber dans le ballon l'iode qui se dépose dans le réfrigérant, en utilisant pour cette opération les 100 grammes du liquide distillé ; en réduisant l'iode par l'acide sulfhydrique, on continue à chauffer, après avoir séparé le soufre. Il faut 5 à 6 opérations semblables pour compléter la réduction. On distille une dernière fois, tant qu'il passe de l'acide propionique à la distillation ; on prépare ensuite du propionate de sodium sec, qu'on décompose par l'acide sulfurique.

100 parties d'acide lactique fournissent 62 parties de propionate de sodium fondu (Freund).

En même temps que l'acide propionique, il se forme une certaine quantité d'aldéhyde éthylique, des produits gazeux et une petite quantité d'un corps cristallisable dans l'alcool.

Malgré le grand nombre d'opérations que nécessite la réduction de l'acide lactique, Freund considère cette préparation comme très pratique. Il y a avantage à opérer sur de grandes quantités et à garder pour les opérations subséquentes les résidus de la première.

On a proposé d'attaquer directement, à l'ébullition, l'acide lactique aqueux par l'iode et du phosphore rouge, mélange qui fournit une source continue d'acide iodhydrique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide propionique est un liquide légèrement huileux, doué d'une odeur de choux aigres, qui rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique cristallisable et celle de l'acide butyrique pur. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant, entre 23 et 24 degrés (Pettersson); suivant Renard, il reste encore liquide à 50 degrés. Il bout à 140°,7 (corr.); à 141°,5, sous la pression de 0m,76 (Pierre et Puchot).

Il a pour densité, suivant Pierre et Puchot :

A 0°	1,0143
A 19°,6	0,8607
A 99°,8	0,9072

Ces données conduisent au tableau suivant, qui exprime la densité de 10 degrés en 10 degrés, ainsi que les volumes correspondants, rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à l'ébullition pris pour unité :

Températures.	Densités.	Volumes : $V_0 = 1$.	$V_{141} = 1$.
0°	1,0143	1,0000	0,8487
10°	1,0035	1,0108	0,8578
20°	0,9927	1,0218	0,8671
30°	0,9819	1,0330	0,8767
40°	0,9711	1,0445	0,8864
50°	0,9603	1,0562	0,8964
60°	0,9495	1,0682	0,9066
70°	0,9386	1,0806	0,9171
80°	0,9278	1,0932	0,9278
90°	0,9169	1,1062	0,9388
100°	0,9060	1,1195	0,9501
110°	0,8951	1,1332	0,9607
120°	0,8842	1,1471	0,9735
130°	0,8733	1,1615	0,9857
140°	0,8624	1,1761	0,9901
141°,5	0,8608	1,1783	1,0000

Suivant Linnemann, la densité à 19 degrés est égale à 0,9961 ; à zéro, elle est de 1,0154 (Pribram, Handl), de 1,0168 (Zander) ; Renard indique une densité de 1,0089 par rapport à l'eau à 4 degrés, et de 0,9904 à 10 degrés.

D'après Kahlbaum, le point d'ébullition varie ainsi qu'il suit avec la pression :

21mm,31	56°,5
31mm,34	63°,5
42mm,7	68°,8
47mm,3	70°,4
65mm	75°,7
90mm	99°,8
760mm	139°,4

L'acide propionique est miscible à l'eau en toutes proportions ; toutefois, sa solution concentrée est précipitée par divers sels, notamment par le chlorure de calcium. Son histoire chimique est analogue à celle de l'acide acétique.

ANHYDRIDE PROPIONIQUE.

Équiv. .... $C^{12}H^{10}O^{6} = C^{6}H^{4}O^{2}(C^{6}H^{6}O^{4})$.
Atom. .... $C^{6}H^{10}O^{3} = (C^{3}H^{5}O)^{2}O$.

La préparation de l'anhydride propionique par le chlorure de phosphore et le propionate de sodium sec ne fournit guère que le tiers du rendement théorique en anhydride impur. Il est préférable de faire agir sur le propionate, le chlorure de propionyle, qu'on obtient en faisant réagir directement le trichlorure de phosphore, à une douce chaleur, sur l'acide propionique. Comme l'acide chlorhydrique formé entraîne facilement le chlorure organique, il est bon de recevoir les produits non condensés dans une lessive de soude, afin de régénérer du propionate.

100 grammes d'acide propionique fournissent 57 grammes de chlorure de propionyle, qui donnent 76 grammes d'anhydride lorsqu'on les traite par 55 grammes d'acide propionique ou 72 grammes de propionate de sodium (Linnemann).

L'anhydride propionique est un liquide incolore, bouillant à 164-166 degrés ; sa densité à 18 degrés est égale à 1,01 (Linnemann). Suivant Perkin, il bout à 168-169 degrés, et sa densité à 15 degrés est égale à 1,0169. Kahlbaum a donné les chiffres suivants :

Ébullition.	Pression.
67°,5	17mm,94
72°	21mm,44
77,2	28mm,06
85°	33mm,42
167°	760mm

Lorsqu'on attaque, par portion de 20 grammes, l'anhydride propionique par 300 grammes d'amalgame de sodium, contenant 3 pour 100 de sodium, il y a régénération d'acide propionique, avec production d'environ 4 pour 100 d'alcool

propylique. Il se forme en outre un produit résineux insoluble, doué d'une odeur piquante (Linnemann).

En faisant réagir l'anhydride propionique sur l'hydrure de sodium-salicyle, Perkin a obtenu une *coumarine propionique*, répondant à la formule $C^{20}H^{8}O^{4}$.

SELS.

Les propionates ont été étudiés par Wrightson, Strecker, Sestini, Fitz et Renard.

Ils sont solubles dans l'eau. Ceux dont la forme est caractéristique sont le sel de baryum, et le sel double d'acétate et de propionate de baryum.

Fitz a décrit récemment plusieurs sels doubles qui seront signalés plus loin.

Plusieurs propionates présentent sur l'eau des mouvements giratoires, avant d'entrer en dissolution. Tous, distillés avec de l'acide arsénieux, dégagent une odeur cacodylique.

Propionate d'ammoniaque.

Équiv......... $C^{6}H^{5}(AzH^{4})O^{4}$.
Atom......... $C^{3}H^{5}O^{2},AzH^{4}$.

Sel très soluble, que l'anhydride phosphorique transforme en cyanure d'éthyle ou propionitrile.

Sestini a signalé une autre combinaison ayant pour formule :

$$C^{6}H^{5}O^{4}(AzH^{4}),C^{6}H^{6}O^{4}.$$

Propionate de potassium.

Équiv............... $C^{2}H^{5}KO^{4}$.
Atom............... $C^{3}H^{5}O^{2}K$.

Cristaux en écailles, nacrés, gras au toucher, très solubles et même déliquescents (Strecker).

Propionate de sodium.

Équiv............. $C^{6}H^{5}NaO^{4}$.
Atom.............. $C^{3}H^{5}O^{2}Na$.

Sel très soluble, difficilement cristallisable. Gottlieb a obtenu de petites aiguilles brillantes, très solubles, qui paraissent être une combinaison de propionate et d'acétate de sodium avec 9 équivalents d'eau :

$$(C^{6}H^{5}NaO^{4} + C^{4}H^{3}NaO^{4} + 9\,HO),$$

Propionate de baryum.

Équiv............ $C^6H^5BaO^4,HO$.
Atom............. $(C^3H^5O^2)Ba + H^2O$.

Sel très soluble dans l'eau, qui retient un équivalent d'eau de cristallisation, d'après I. Pierre et Puchot; 1 partie de ce sel n'exige que 1,67 d'eau pour se dissoudre, à la température de 17 degrés (Linnemann). Les cristaux tournoient à la surface du liquide, à la manière du butyrate de baryum. On admet qu'il cristallise en prismes clinorhombiques.

Le propionate de baryum, qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté, est un intermédiaire commode pour obtenir d'autres propionates par double décomposition, en se servant des sulfates solubles dont on veut combiner les bases avec l'acide propionique.

Propionate de calcium.

Équiv......... $C^6H^5CaO^4.HO$.
Atom........... $(C^3H^5O^2)^2Ca + H^2O$.

En fibres soyeuses, efflorescentes, ou en lamelles transparentes, solubles dans 37 parties d'eau à 17 degrés.

Le *propionate calcico-barytique*,

$$C^6H^5BaO^4 + C^6H^5CaO^4,$$

cristallise en octaèdres réguliers.

Le *propionate calcico-strontianique*, est en pyramides tétragonales, qui sont isomorphes avec le propionate calcico-plombique. Les sels doubles barytique et strontianique peuvent, d'ailleurs, donner des mélanges isomorphes.

Le *propionate magnésio-barytique*,

$$4\,C^6H^5MgO^4 + 5\,C^6H^5BaO^4 + 6\,H^2O^2,$$

ainsi que le *propionate magnésio-plombique*, est en cristaux réguliers, le premier avec facettes tétraédriques.

Les *propionates calcico-plombiques* sont au nombre de deux. Le premier correspond au sel calcico-strontianique; le second, qui est en cristaux réguliers, hémièdres, a pour formule :

$$4\,C^6H^5CaO^4 + C^6H^5PbO^4 + 6\,H^2O^2.$$

Le *propionate de baryum*,

$$4\,C^6H^5BaO^4 + C^4H^3BaO^4,$$

est en cristaux clinorhombiques.

Propionate de cuivre.

Équiv........... $C^6H^5CuO^4.HO$.
Atom........... $(C^3H^5O^2)^2Cu + H^2O$.

Ce sel cristallise en petits prismes obliques, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Chauffé à 100 degrés, il perd à la fois de l'eau et une partie de son acide. Si l'on porte alors brusquement la température au rouge sombre, il se dégage des gaz combustibles et l'on recueille un liquide odorant contenant de l'acide propionique, un carbure d'hydrogène et un corps huileux, insoluble dans l'eau. Il reste comme résidu dans la cornue du cuivre divisé et du charbon (Nicklès).

Suivant Wrightson, le sel de cuivre, lentement cristallisé dans l'eau, se déposerait en octaèdres réguliers, retenant sous la cloche sulfurique un équivalent d'eau qui se dégage à 100 degrés.

Propionate de plomb.

Équiv.................. $C^6H^5PbO^4$.
Atom.................. $(C^3H^5O^2)^2Pb$.

D'après Frankland et Duppa, le propionate de plomb a une saveur douceâtre et se dessèche sous forme d'une masse blanche inscristallisable. Linnemann admet également qu'il est incristallisable et qu'il présente un aspect gommeux. Tolleus et Philippi avancent qu'il cristallise difficilement, mais d'une manière complète (1).

Il est soluble dans l'eau. Lorsqu'on additionne sa solution concentrée de chlorure de baryum, il se fait un précipité volumineux, qui disparaît par agitation ; une nouvelle addition de réactif fournit un précipité stable. Il se sépare du chlorure de plomb et la liqueur abandonne ensuite de magnifiques aiguilles quadratiques, qui retiennent environ 4 pour 100 de chlore (2).

Le *sel basique,*

$$3\,C^6H^5PbO^4 + 4\,PbO,$$

cristallise en aiguilles ou en petits cristaux sableux. Il est très peu soluble à froid et la dissolution saturée laisse déposer à chaud presque tout le sel qu'elle contient.

On le prépare en additionnant de litharge une solution de propionate neutre, ou même en sursaturant l'acide propionique avec un excès d'oxyde de plomb. En évaporant à sec et en reprenant le résidu par l'eau froide et en portant à l'ébullition, il se précipite un sous-sel qui présente la composition ci-dessus.

(1) *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 253.
(2) Nicklès, même recueil, t. LXI, p. 843.

Il présente une certaine importance, car il permet la séparation des acides acétique et formique : en sursaturant le mélange des trois acides par la litharge en excès et en évaporant à sec, l'eau froide n'enlève guère que le propionate basique ; en filtrant ensuite à chaud, le propionate reste sur le filtre.

Le sous-acrylate de plomb étant à peine soluble dans l'eau, on peut séparer de la même manière l'acide propionique de l'acide acrylique.

Le *sel double de propionate plombique* et de *butyrate calcique* est en grands cristaux cubiques, brillants, avec faces de tétraèdre pyramidé (A. Fitz).

Propionate d'argent.

Équiv.................... $C^6H^5AgO^4$.
Atom..................... $C^3H^5AgO^2$.

On le prépare en ajoutant de l'azotate d'argent dans une dissolution aqueuse et concentrée de propionate de sodium. Il se forme un précipité, qu'on dissout à l'ébullition et qui se dépose par le refroidissement sous forme des cristaux aiguillés, agglomérés. Lorsque le dépôt se fait lentement, on obtient des lamelles brillantes, et même de longues aiguilles aplaties.

Isidore Pierre et Puchot le préparent en faisant réagir l'un sur l'autre, à une douce température, le sulfate d'argent et le propionate de baryum, ce dernier sel étant en léger excès. On emploie 40 grammes de sulfate d'argent pour 700 grammes d'eau et 40 grammes de propionate de baryum cristallisé ; on chauffe le mélange à 70-80 degrés, on filtre rapidement ; le propionate se dépose par le refroidissement.

Il est alors sous forme de flocons soyeux, comparables à de l'amiante brisée. Les groupements soyeux, non brisés, qui s'échappent avec les eaux de lavage exécutent des mouvements giratoires, analogues à ceux qu'on observe avec le butyrate d'argent, propriété qui paraît due à la forme cristalline.

Le propionate d'argent est soluble à 18 degrés dans 119 parties d'eau. Il est anhydre, même lorsqu'on le dessèche dans le vide, sous la cloche sulfurique.

Exposé à la lumière, il reste incolore, même en présence de l'eau ; mais lorsqu'on le chauffe à 100 degrés, il brunit et s'altère légèrement. A une température plus élevée, il fond et brûle sans détoner (Gottlieb). A l'ébullition dans l'eau il se décompose partiellement en perdant de l'acide propionique (Guckelberger).

En chauffant l'acide propionique avec du carbonate d'argent, Wanklyn a obtenu un sel auquel il donne pour formule :

$$C^6H^5AgO^4 + C^6H^6O^4.$$

L'*acétopropionate d'argent* se forme lorsqu'on fait bouillir avec de l'azotate d'argent une solution contenant à la fois du propionate et de l'acétate de sodium. Il se dépose à froid de la solution filtrée sous forme d'aiguilles brillantes, dendritiques. Il est soluble dans l'eau et le soluté noircit à l'ébullition. Il ne s'altère pas à 100 degrés et ne fond pas à une température plus élevée.

Renard a publié récemment un travail sur les propionates. Voici le résumé de ses observations :

Les *propionates de potassium, de sodium, de lithium, de magnésium* et *de zinc* renferment une molécule d'eau de cristallisation. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il existe un *propionate acide de potassium.*

Les *propionates d'ammonium, d'aluminium, de cadmium* sont cristallisables. Ceux *de baryum* et *de calcium* renferment 1 molécule d'eau, qu'ils perdent à 100-110 degrés. Ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *propionate de strontium* cristallise avec 6 molécules d'eau : il en perd 3 dans l'air sec, fond à 100 degrés dans son eau de cristallisation et devient anhydre.

Le *propionate de chrome* est une masse anhydre, violet foncé.

Le *propionate de cobalt*, qui est couleur lie de vin, donne à froid une solution rouge qui devient bleue à chaud. Il est soluble dans l'alcool. Il renferme 3 équivalents d'eau. Celui de *nickel* n'en renferme qu'un seul.

Les *sels de cuivre* et *de plomb* sont au nombre de deux, l'un neutre, l'autre basique.

Traité par l'acide propionique bouillant, le fer donne un *sel ferreux*, cristallisable, très oxydable.

Le *sel ferrique* est une masse dure, qui se décompose sous l'influence de la chaleur.

Le *propionate mercureux*, qui est peu soluble, est décomposé par l'eau en mercure et en *sel mercurique.* Ce dernier est anhydre et fond à 110 degrés.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE PROPIONIQUE.

ACIDES CHLOROPROPIONIQUES.

ACIDES MONOCHLOROPROPIONIQUES.

1° *Acide α-monochloropropionique.*

Équiv......... $C^6H^5ClO^4$.
Atom......... $C^3H^5ClO^2 = CH^3.CHCl.CO^2H$.

SYN. — *Acide chlorolactique.*

Il a été obtenu par Wurtz en faisant réagir l'eau sur le chlorure de lactyle ou chlorure de chloropropionyle, composé qui se prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le lactate de chaux. Brühl fait réagir directement le perchlorure sur l'acide lactique pur. On verse le chlorure brut dans l'eau et l'on enlève l'acide chloré avec l'éther (Mazzara). Loven mélange, dans une capsule refroidie, 17 parties de lactate de chaux bien sec avec 40 parties de perchlorure

de phosphore; il distille et traite le produit distillé par la quantité d'eau nécessaire pour le décomposer. L'acide est ensuite purifié par distillation.

L'acide décrit par Wichelhaus sous le nom d'acide β-chloropropionique, lequel prend naissance par l'action de perchlorure de phosphore sur l'acide glycérique, n'est autre chose qu'un acide acrylique chloré (Werigo et Werner).

L'acide α est un liquide miscible à l'eau en toutes proportions; il bout à 186 degrés; son poids spécifique à zéro est égal à 1,28. Le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment en acide propionique (Ulrich). Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il reste liquide dans un mélange réfrigérant (Buchanan).

Le *sel d'argent*, qui est moins soluble que le propionate d'argent, est transformé par l'eau, à l'ébullition, en acide lactique et en chlorure d'argent :

$$C^6H^4ClAgO^4 + H^2O^2 + AgCl + C^6H^6O^6.$$

Le *sel de plomb* subit une décomposition analogue.

Le *sel de baryum*, évaporé avec du chlorure de zinc, fournit un sel zincique ayant la composition et les propriétés du sarcolactate de zinc (Lippmann).

L'*α-monochloropropionate de méthyle* bout à 132°,5; sa densité à 4 degrés est égale à 1,075. Indice de réfraction : $\alpha_c = 1,4206$; $\alpha_D = 1,3812$ (Kahlburnn).

L'*α-monochloropropionate d'éthyle* bout à 146 degrés (Otto et Beckurts); sa densité à zéro est égale à 1,097 (Wurtz), à 1,0869 à 20°,4 (Brühl). Chauffé pendant cinq à six heures à 100 degrés avec la sulfo-urée, il se transforme en chlorhydrate de lactysulfo-urée (Freytag).

2° *Acide β-monochloropropionique.*

Équiv........ $C^6H^5ClO^4$.
Atom......... $C^3H^5ClO^2 = CH^2Cl.CH^2.CO^2H$.

Cet acide prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on combine l'éthylène avec l'oxychlorure de carbone (Lippmann) (1) :

$$C^4H^4 + C^2O^2Cl = C^6H^4Cl^2O^2,$$

chlorure que l'eau transforme en acide β :

$$C^6H^4Cl^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^5ClO^4 + HCl.$$

La combinaison des deux gaz s'effectue directement sous l'influence des rayons solaires.

2° En combinant l'acide acrylique avec l'acide chlorhydrique (Linnemann) :

$$C^6H^4O^4 + HCl = C^6H^5ClO^4.$$

3° En chauffant l'acide β-iodopropionique avec de l'eau chlorée (Richter).

4° Par l'oxydation du chlorhydrate d'acroléine (Krestownikoff) (2).

(1) Liebig's *Ann. der Ch. et Pharm.*, t. CXXIX, p. 81.
(2) *Journ. der russischen Chem. Gesellsdhaft*, t. II, p. 248.

5° En chauffant, pendant plusieurs heures, à 120 degrés, l'acide hydracrylique avec l'acide chlorhydrique fumant (Beckurts et Otto).

L'acide β-chloropropionique cristallise en lamelles soyeuses, minces, hygroscopiques, fusibles à 37-38 degrés (Henry), à 41°,5 (B. et O.), à 58 degrés (Richer). Ce dernier point de fusion est sans doute trop élevé, Richer n'ayant pas eu l'acide pur entre les mains.

Il bout à 203-205 degrés (Henry); mais il se décompose partiellement dans ces conditions en acide chlorhydrique et en acide acrylique (K.). Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses sels se décomposent sous l'influence de la chaleur avec formation de chlorures métalliques.

Traité par le chlorure de phosphore, il se décompose en chlorure de propionyle β-chloré :

$$C^6H^5ClO^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^6H^4Cl^2O^2.$$

On obtient ainsi un liquide à odeur suffocante, d'une densité de 1,3307, bouillant à 143-145 degrés, réagissant vivement sur l'eau, l'alcool et l'ammoniaque (Henry).

L'*éther méthylique-β*,

$$C^2H^2(C^6H^5ClO^4),$$

bout à 155-157 degrés.

Traité par le malonate d'éthyle sodé, il engendre du β-méthyléthényltricarbonate de méthyle diéthylé, qui bout à 268 degrés (Bischoff et Emmert).

L'*éther éthylique-β*,

$$C^4H^4(C^6H^5ClO^4),$$

bout à 162°,3; sa densité est égale à 1,160. Il fait difficilement la double décomposition avec l'iodure de sodium, contrairement à son isomère, le chloracétate de propyle, qui lui ressemble physiquement.

Le *propionate d'éthyle bichloré*, $C^{10}H^8Cl^4O^4$, en atomes :

$$C^5H^8Cl^2O^2 = C^3H^4ClO^2.CH^2.CH^2Cl,$$

se prépare en faisant réagir le chlorure de chloropropionate sur le glycol monochlorhydrique. Liquide légèrement aromatique, bouillant à 210-215 degrés, ayant pour densité 1,282 à 8 degrés.

ACIDES DICHLOROPROPIONIQUES.

1° *Acide α-dichloropropionique.*

Équiv.......... $C^6H^4Cl^2O^4$.
Atom.......... $C^3H^4Cl^2O^2 = CH^3CCl^2.CO^2.H$.

Son nitrile prend naissance dans la chloruration du propionitrile (Otto); on obtient son chlorure acide en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide pyruvique (Klimenko).

On chauffe vers 120 degrés 1 partie de dichloropropionitrile avec 2 à 3 parties d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique; on continue aussi longtemps que la couche supérieure est en ébullition.

L'acide ainsi obtenu est un liquide qui ne se solidifie pas encore à 8 degrés, mais qui se prend en masse à une température plus basse. Il bout à 185-190 degrés. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. En présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, il régénère l'acide propionique. Chauffé en réfrigérant ascendant, pendant quatre ou cinq heures, avec de la potasse caustique et de l'alcool absolu, il se transforme en acide monochloracrylique :

$$C^6H^4Cl^2O^4 = HCl + C^6H^3ClO^4.$$

Cet acide incomplet, chauffé à son tour avec de l'acide chlorhydrique, à 40 pour 100, fournit l'acide α-β-dichloropropionique de Werigo et Melikoff, fusible à 50 degrés.

Ses sels sont décomposés à chaud, avec formation de chlorure métallique. Leur solution aqueuse éprouve la même décomposition, surtout en présence d'un excès de base. Ils sont généralement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*α-dichloropropionate d'argent* se décompose lentement à la température ordinaire. A l'ébullition, la décomposition est très rapide et tout l'argent se sépare à l'état de chlorure d'argent :

$$C^6H^3AgCl^2O^4 = AgCl + C^6H^3ClO^4.$$

Il en résulte un *acide chloracrylique,* sans doute isomérique avec celui qui dérive de l'acide β-dichloropropionique.

Si, à la solution de cet acide, on ajoute une quantité calculée d'oxyde d'argent ou de carbonate d'argent, puis qu'on chauffe, il se sépare du chlorure d'argent et la solution, devenue très acide, contient de l'acide pyruvique :

$$C^6H^2ClAgO^4 + H^2O^2 = AgCl + C^6H^4O^6.$$

Toutefois, cette réaction exige plusieurs heures d'ébullition pour être complète. On peut la produire directement en faisant bouillir 1 molécule d'acide dichloropropionique avec 1 molécule de carbonate d'argent (Otto et Beckurts) ; ou simplement en chauffant cet acide à 130-150 degrés avec de l'eau :

$$C^6H^4Cl^2O^4 + H^2O^2 = 2\,HCl + C^6H^4O^6.$$

Un excès d'oxyde d'argent fournit de l'acide acétique.

Chauffé avec de l'argent pulvérulent en solution benzinique, il engendre de l'acide dichloradipique (O. et B.).

L'*α-dichloropropionate de potassium,*

$$C^6H^3Cl^2KO^4 + 6\,H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles brillantes, qui se décomposent déjà vers 60-70 degrés.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^6H^3(AzH^4)Cl^2O^4,$$

se présente sous forme de petites lamelles blanches.

Le *sel de calcium*,

$$C^6H^3CaCl^2O^4 + 3\,Aq.,$$

est en aiguilles blanches, soyeuses ou à éclat vitreux, groupées en faisceaux. Il ne commence à se décomposer que vers 129 degrés.

Le *sel de baryum* est en tables rhomboïdales, transparentes, renfermant un équivalent d'eau qu'elles perdent vers 80 degrés, en devenant opaques. Il se décompose rapidement à l'ébullition dans l'alcool absolu.

Le *sel de zinc*,

$$C^6H^3ZnCl^2O + Aq.,$$

cristallise en aiguilles qui ressemblent à celles du sulfate de zinc. Il se déshydrate vers 60 degrés et se décompose vers 80 degrés.

Le *sel d'argent* est en petites aiguilles blanches anhydres, peu solubles dans l'eau. Il est peu stable, car sa décomposition commence à la température ordinaire.

L'*éther méthylique* est un liquide incolore, bouillant à 143-144 degrés, doué d'une odeur agréable de fruits.

L'*éther éthylique* bout à 156-157 degrés.

L'*éther isobutylique* distille à 183-185 degrés, en se décomposant partiellement; il possède l'odeur agréable des ananas (Henry).

L'*anhydride*,

$$C^6H^2Cl^2O^2(C^6H^4Cl^2O^6),$$

se prépare en traitant 6 molécules d'acide dichloropropionique par 1 molécule de protochlorure de phosphore.

Liquide bouillant à 190-192 degrés (O. B.).

2° *Acide α-β-dichloropropionique.*

Équiv.............. $C^6H^4Cl^2O^4$.
Atom............... $C^3H^4Cl^2O^2 = CH^2Cl.CHCl.CO^2H$.

Il prend naissance :

1° Lorsqu'on attaque l'acide glycérique par le perchlorure de phosphore (Wérigo, Okulitsch, Werner, Wichelhaus).

2° Dans l'oxydation de la dichlorhydrine, $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)^2$; en atomes :

$$CH^2Cl.CHCl.CH^2OH$$

(Henry, Werigo et Melikow, Otto et Beckurts).

3° En faisant réagir à 100 degrés l'acide chlorhydrique fumant sur l'acide α-chloracrylique (Melikow) :

$$C^6H^3ClO^4 + HCl = C^6H^4Cl^2O^4.$$

4° Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, en tubes scellés, l'acide glycérique avec l'acide chlorhydrique (Werigo et Melikow).

5° En attaquant à 100 degrés l'acide α-chlorolactique par l'acide chlorhydrique fumant.

Pour le préparer, on chauffe 1 molécule d'acide glycérique avec 3 molécules de perchlorure de phosphore; on distille pour séparer l'oxychlorure. Après avoir chauffé le résidu pendant une heure à 185 degrés, on le traite simplement par l'alcool absolu (Werigo et Werner).

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 50 degrés, bouillant vers 210 degrés en se décomposant. Les bases le dédoublent en acide chlorhydrique et en acide β-chloracrylique.

L'*éther dichloropropionique* bout à 183-184 degrés ; sa densité à 20 degrés est égale à 1,2461.

Il se dissout dans l'eau de baryte sans dépôt. En enlevant l'excès d'alcali par l'acide carbonique, et en évaporant la solution dans le vide, à une température ne dépassant pas 70 degrés, on obtient des cristaux mamelonnés ayant pour composition :

$$C^6H^2Cl^2Ba^2O^4 + H^2O^2.$$

Ce sel s'échauffe au contact de l'eau, et sa solution est décomposée par l'alcool et par l'éther. En le traitant par le sulfate d'argent, enlevant l'excès de réactif par l'hydrate de baryum et l'excès de ce dernier par l'acide carbonique, on obtient facilement un sel qui n'est autre chose que le chloracrylate de baryum, $C^6H^2ClBaO^4$ (Werigo).

ACIDE TRICHLOROPROPIONIQUE.

Équiv. .... $C^6H^3Cl^3O^4$.
Atom. .... $C^3H^3Cl^3O^2 = CH^2Cl.CCl^2.CO^2H$. (?)

Ce dérivé paraît avoir été observé par Malaguti dans la décomposition de l'éther succinique perchloré par une solution concentrée de potasse caustique.

Il est en cristaux fusibles à 60 degrés.

Le sel d'argent, qui cristallise en aiguilles, a pour formule :

$$C^6H^2AgCl^3O^4.$$

Le travail de Malaguti, qui date de 1846, n'a pas été contrôlé. Comme l'acide propionique n'était pas connu à cette époque, on peut émettre des doutes sur la nature de ce dérivé trichloré.

ACIDES BROMOPROPIONIQUES.

ACIDES MONOBROMOPROPIONIQUES.

1° *Acide α-monobromopropionique.*

Équiv.......... $C^6H^5BaO^4$.
Atom.......... $C^3H^5BrO^2 = CH^3.CHBr.CO^2.H$.

Il a été préparé par Friedel et Machuca en chauffant à 120-140 degrés des quantités équimoléculaires de brome et d'acide propionique; on recueille à la distillation ce qui passe entre 190-200 degrés. Il s'en forme une petite quantité lorsqu'on fait passer un courant d'acide bromhydrique dans de l'acide lactique chauffé à 180-200 degrés :

$$C^6H^6O^6 + HBr = C^6H^5BrO^4 + H^2O^2.$$

Il est préférable de chauffer à 100 degrés, en vase clos, pendant quelques jours, l'acide lactique avec un peu plus de son volume d'une solution d'acide bromhydrique saturée à froid; on agite avec l'éther et l'on distille, de manière à recueillir ce qui passe au voisinage de 200 degrés (Kékulé).

L'acide α, ainsi préparé, bout à 205°,5 (corr.); il se solidifie à —17 degrés sous forme d'une masse radiée.

Bouilli avec l'oxyde d'argent, en présence de l'eau, il régénère l'acide lactique (F. et M.; Buff.); il en est de même avec l'oxyde de zinc (K.). Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il régénère l'acide propionique. Avec l'ammoniaque alcoolique, il donne de l'alanine et du bromhydrate d'ammoniaque (K.). Chauffé à 150 degrés avec de la poudre d'argent, il fournit de l'acide diméthylsuccinique $C^{12}H^{10}O^8$.

Ses sels sont peu stables.

Le *monobromopropionate de potassium*, en solution aqueuse, laisse déposer à froid du bromure d'argent et il y a production d'acide lactique:

$$C^6H^4AgBrO^4 + H^2O^2 = AgBr + C^6H^6O^6.$$

Le *sel d'argent* ne peut être obtenu à l'état pur. Lorsqu'on chauffe au bain-marie 30 grammes d'acide α avec 28 grammes d'oxyde d'argent et de l'eau, il se dépose aussitôt du bromure d'argent, et la liqueur filtrée renferme de l'acide lactique, identique avec celui de fermentation (Beckurts et Otto).

L'*α-bromopropionate d'éthyle* bout à 159-160 degrés (Henry), à 162 degrés (Hottstein); sa densité à 11 degrés est de 1,396 (H.).

Chauffé avec de l'argent pulvérulent, il se transforme en bromure et en propionate d'éthyle (Scherks); avec la poudre de zinc, à 120 degrés, il fournit de l'oxyde de carbone, du bromure d'éthyle, du propionate d'éthyle et de l'acide diméthyl-

succinique. Traité par le malonate d'éthyle sodé, il donne du propényltricarbonate d'éthyle, liquide bouillant à 270 degrés ayant pour densité 1,092 à 18 degrés (Bischoff).

Le *bromure*, $C^6H^4Br^2O^2$, en atomes,

$$C^3H^4Br^2O = C^3H^4BrO.Br,$$

se prépare en faisant réagir à 100 degrés le brome sur le bromure de propionyle. Il bout à 154-155 degrés (Kaschirsky).

2° *Acide β-monobromopropionique.*

Équiv............... $C^6H^5BrO^4$.
Atom............... $C^3H^5BrO^2 = CH^2Br.CH^2.CO^2H$.

Il a été préparé par Richter en faisant réagir le brome sur l'acide β-iodopropionique. On l'obtient encore par l'action de l'acide bromhydrique sur l'acide hydracrylique (Beckurts et Otto).

Cristaux fusibles à 61°,5, très solubles dans l'eau.

ACIDES DIBROMOPROPIONIQUES.

1° *Acide αα-dibromopropionique.*

Équiv.............. . $C^6H^4Br^2O^4$.
Atom................ $C^3H^4Br^2O^2 = CH^3.CBr^2.CO^2H$.

Il a été signalé par Friedel et Machuca dans la réaction du brome sur l'acide α-bromopropionique, à une température de 140 degrés.

Pour le préparer, on chauffe à 190-220 degrés, pendant vingt-quatre heures, 4 parties d'acide propionique avec 9 parties de brome ; on laisse échapper l'acide bromhydrique et l'on chauffe le contenu des tubes, avec 9 autres parties de brome, pendant deux jours à une température de 220 degrés (Tollens et Philippi).

On le purifie par expresssion et par cristallisation.

Il fond à 65 degrés (F. et M.), à 61 degrés (T. et P.); il distille à 220-221 degrés (T.), en éprouvant une légère altération. A l'état pur, il est sous forme de tables rectangulaires, microscopiques ; mélangé à son isomère, il reste longtemps liquide, et n'abandonne des cristaux qu'après plusieurs semaines.

Traité par le zinc et l'acide sulfurique, il reproduit l'acide propionique. Chauffé à 100 degrés avec de l'acide bromhydrique, il se convertit en acide α-β dibromé. Bouilli avec de la limaille d'argent et de la benzine, il donne de l'anhydride méthylfumarique et du bromure d'argent. En chauffant au bain-marie 23 parties d'acide (1 molécule) avec 13 parties de carbonate d'argent (1/2 molécule) en présence d'un excès d'eau, il se dépose du bromure d'argent et l'on observe la production d'acide pyruvique. Toutefois, une partie de l'acide

bromé reste inattaquée avec molécules égales, il ne se forme que de l'acide pyruvique :

$$C^6H^4Br^2O^4 + 2AgO = 2AgBr + C^6H^4O^6.$$

Attaqué à l'ébullition par la potasse alcoolique, l'acide αα fournit le sel d'un acide cristallisable, fusible à 69-70 degrés, paraissant identique avec l'acide monobromacrylique dérivé de l'acide β.

L'*αα-dibromopropionate de potassium*,

$$C^6H^3KBr^2O^4 + H^2O^2,$$

cristallise en prismes droits, tandis que le *sel sodique* est en tablettes.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^6H^3(AzH^4)Br^2O^4 + Aq.,$$

est en lamelles nacrées.

Le *sel de calcium* retient 1 molécule d'eau, tandis que celui de *strontium* cristallise avec 3 molécules.

Le *sel de baryum*,

$$C^6H^3BaBr^2O^4 + 5Aq.,$$

cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool et dans l'eau.

L'*éther méthylique* bout à 175-179 degrés, et sa densité à zéro est de 1,9043.

L'*éther éthylique* bout à 190-191 degrés; il a pour densité 1,7728 à zéro, et 1,7536 à 12 degrés.

L'*éther propylique* bout à 200-204 degrés; sa densité à zéro est égale à 1,6847.

L'*éther isobutylique* bout à 213-218 degrés; sa densité à zéro est seulement de 1,6, et de 1,5778 à 12 degrés (Tollens et Philippi).

2° *Acide α-β-dibromopropionique.*

Équiv............ $C^6H^4Br^2O^4$.
Atom............. $C^3H^4Br^2O^2 = CH^2Br.CHBr.CO^2H$.

Il prend naissance :

1° En chauffant à 100 degrés l'acide α avec l'acide bromhydrique fumant et en traitant les acides α-β-bromarycliques par l'acide bromhydrique (Tollens et Philippi).

2° En oxydant le produit d'addition du brome à l'alcool allylique, corps qui n'est autre chose qu'une dibromhydrine de la glycérine ou un alcool propylique dibromé (Münder et Tollens).

3° En oxydant par l'acide nitrique le bromure d'acroléine $C^6H^4O^2Br^2$, en atomes :

$$C^3H^4OBr^2 = CH^2Br.CHBr.CHO.$$

On a en effet :

$$C^6H^4O^2Br^2 + O^2 = C^6H^4Br^2O^4.$$

Pour le préparer, on chauffe doucement au bain-marie d'abord, 50 grammes d'alcool propylique dibromé avec 30 grammes d'acide azotique fumant et 70 grammes d'un acide d'une densité de 1,4; on fait bouillir pendant quelque temps. Il se forme une matière huileuse qu'on lave à l'eau froide, pour enlever de l'acide oxalique, puis on évapore au bain-marie. Il se dépose des cristaux qu'on lave avec un peu d'eau; on les fond, on les lave encore à l'eau et on les exprime, et cela jusqu'à ce que le point de fusion reste constant entre 62-64 degrés.

Il est sous forme d'une belle substance blanche, cristalline, qui paraît dimorphe sous le microscope; ce sont des tables rhombiques ou des cristaux compacts, non hygrométriques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. A 11 degrés, 19,45 d'acide se dissolvent dans 1 partie d'eau; ce soluté est précipité par le chlorure de calcium et par l'acide azotique; une partie d'éther à 10 degrés dissout 3,04 parties d'acide.

Lorsqu'il est très pur, son odeur se rapproche de celle de l'acide propionique; à l'état impur, il possède une odeur piquante et irrite plus vivement la peau.

Il bout à 227 degrés, mais en se décomposant partiellement (F. et M.).

Traité par le zinc et l'acide sulfurique étendu, il perd facilement sur brome et se transforme en acide acrylique :

$$C^6H^4Br^2O^4 + Zn^2 = 2\,ZnBr + C^6H^4O^4.$$

Avec la potasse alcoolique, à chaud, on obtient de l'acide bromacrylique :

$$C^6H^3Br^2KHO^4 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^6H^2KBrO^4.$$

Avec la potasse alcoolique, à chaud, on obtient de l'acide monobromacrylique :

Réciproquement, l'acide monobromacrylique reproduit son générateur lorsqu'on le chauffe avec de l'acide bromhydrique (Wagner et Tollens).

Chauffé simplement à 120 degrés avec de l'eau, l'acide α-β donne de l'acide lactique bromé (Melikow).

Ses sels sont peu stables : il y a formation de bromure et production d'acide β-bromacrylique.

Le *sel d'ammonium* se prépare en neutralisant une solution alcoolique de l'acide par de l'ammoniaque alcoolique et en ajoutant de l'éther. Il se précipite de belles lames cristallines qu'on exprime et qu'on dessèche sous la cloche sulfurique. L'analyse conduit à la formule :

$$C^6H^3(AzH^4)Br^2O^4.$$

Lorsqu'on dirige un courant d'ammoniaque gazeux dans une solution aqueuse de l'acide, on obtient des aiguilles qui paraissent être une combinaison amidée, contenant deux équivalents d'azote pour un seul équivalent de brome.

Le *sel de potassium*,

$$C^6H^3KBr^2O^4,$$

se prépare en neutralisant une solution aqueuse de l'acide par la potasse : il se forme en outre du bromure de potassium et du bromacrylate de potassium.

Avec des solutions alcooliques, on n'obtient pas un meilleur résultat, car les magnifiques lamelles qu'on isole ainsi renferment du bromure et du bromacrylate de potassium.

Le *sel de calcium*,

$$C^6H^3CaBr^2O^4 + H^2O^2,$$

s'obtient en neutralisant, vers 40-45 degrés, une solution alcoolique de l'acide par du carbonate de calcium.

Il cristallise dans l'alcool en belles aiguilles soyeuses, qui s'effleurissent sous la cloche sulfurique.

Le *sel de strontium*,

$$C^6H^3StBr^2O^4 + 3\,H^2O^2,$$

qui se prépare comme le précédent, est sous forme d'aiguilles flexibles, qui peuvent atteindre jusqu'à 1 centimètre de longueur. Il est assez stable, car on peut évaporer la solution alcoolique sans le décomposer.

Le *sel de baryum* est en masses cornées, difficiles à purifier.

Le *sel de plomb basique* se forme en précipitant le sel de sodium par l'acétate de plomb. Il contient 64,33 pour 100 de plomb.

Le *sel d'argent* est anhydre. Il se précipite en lamelles microscopiques lorsqu'on traite la solution d'un sel soluble par l'azotate d'argent.

Lorsqu'on traite l'acide α-β par 1/2-molécule de carbonate d'argent, il y a formation d'acide bromolactique ; à molécules égales, on obtient de l'acide glycérique :

$$C^6H^4Br^2O^4 + 2\,AgHO^2 = 2\,AgBr + C^6H^6O^8.$$

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^6H^4Br^2O^4),$$

en atomes :

$$C^4H^6Br^2O^2 = C^3H^3Br^2O^2.CH^3,$$

bout à 205°,8 ; sa densité à zéro est égale à 1,9777. Il est liquide, légèrement huileux et possède une odeur agréable de fruits.

L'*éther éthylique* bout à 214°,6 sous la pression normale ; sa densité à zéro est de 1,8279.

L'*éther propylique normal* est un liquide bouillant à 233 degrés, ayant pour densité à zéro 1,7014.

L'*éther allylique* bout à 215-220 degrés, sous la pression de 0^m,7465 ; sa densité à zéro est de 1,843, et de 1,818 à 20 degrés (T. et M.) son odeur est désagréable.

3° *Acide β-β-dibromopropionique.*

Équiv............. $C^6H^4Br^2C^4$.
Atom............. $C^3H^4Br^2O^2 = CHBr^2.CH^2.CO^2H$.

Philippi et Tollens admettent que ce corps prend naissance, en même temps que l'acide α, par l'action du brome sur l'acide propionique.

Sous le nom d'*acide bromitonique*, Cahours a mentionné un acide dibromé qu'on obtient en traitant par le brome une solution alcaline de citraconate de potassium. Il se dégage de l'acide carbonique et il se précipite une huile jaunâtre; en ajoutant à celle-ci une solution étendue de potasse caustique, il reste comme résidu une matière huileuse d'une odeur aromatique agréable, tandis que le soluté, décomposé par un acide, abandonne d'abondants flocons blancs, à structure cristalline. Cette matière, dissoute dans l'éther, laisse à l'évaporation spontanée de longues aiguilles cristallines, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; l'eau la dissout à chaud et la laisse déposer par refroidissement sous forme de petites aiguilles minces et soyeuses.

ACIDES TRIBROMOPROPIONIQUES.

Équiv............. $C^6H^3Br^3O^4$.
Atom............. $C^3H^3Br^3O^2$.

1° Un acide tribromé prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique le bromure d'acroléine $C^6H^4O^2Br^2$.

Il cristallise en prismes fusibles à 93 degrés (Linnemann et Penl).

2° Un *acide tribromé* $\alpha-\beta_2$ ou $\alpha_2\beta$, en atomes :

$$CHBr^2.CHBr.CO^2H \quad \text{ou} \quad CH^2Br.CBr^2.CO^2H,$$

a été préparé par Michael et Northon, Mauthner et Suida, en attaquant par le brome l'acide α-bromacrylique, en présence du sulfure de carbone.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en prismes fusibles à 92 degrés (M. et N.), à 95 degrés (M. et S.). Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine.

Le *sel de baryum*,

$$C^6H^2BaBr^3O^4 + 2\,H^2O^2,$$

se prépare en neutralisant une solution alcoolique et chaude de l'acide par le carbonate barytique. Il cristallise en aiguilles (M. et S.).

Chauffé à 130 degrés avec de l'eau, ce sel se décompose en acide carbonique, bromure de baryum et en éthylène dibromé asymétrique, $C^4H^2Br^2$, en atomes :

$$C^2H^4Br^2 = CH^2 : CBr^2.$$

La potasse alcoolique le transforme en acide β-β-dibromacrylique.

3° Un autre acide tribromé se forme lorsqu'on attaque l'acide β-dibromacrylique par une solution saturée d'acide bromhydrique, à une température de 100 degrés (Hill, Andrews).

Il est en lamelles fusibles à 118 degrés, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne et la benzine. L'eau le décompose à l'ébullition; les bases le dédoublent aisément en acide bromhydrique et en acide β-dibromacrylique.

Le *sel de calcium* a pour formule :

$$C^6H^2CaBr^0O^4 + H^2O^2.$$

Il est en aiguilles peu stables, qui se décomposent déjà à froid, en solution aqueuse.

Le *sel d'argent* se précipite sous forme de lamelles rhombiques.

ACIDE TÉTRABROMOPROPIONIQUE.

Équiv........ $C^6H^2Br^4O^4$.
Atom........ $C^3H^2Br^4O^2 = CBr^3.CHBr.CO^2H$ (?).

Lorsqu'on chauffe, avec du brome, l'acide tribromé fusible à 95 degrés, on obtient un acide tétrabromé qui cristallise en tables fusibles à 126 degrés. Neutralisé par le carbonate de baryum, sa solution, chauffée à 70-80 degrés, donne de l'éthylène tribromé bouillant à 164 degrés. La potasse alcoolique le convertit en acide tribomacrylique (Mauthner et Suida).

En chauffant à 100 degrés l'acide β-dibromacrylique avec une molécule de brome, en solution chloroformique, Hill et Mabery ont obtenu un acide qui paraît identique avec le précédent.

Il est en petites aiguilles fusibles à 120 degrés, assez solubles dans la ligroïne, davantage dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les sels sont peu stables. Chauffés avec de l'eau, ils se dédoublent en acide carbonique et en éthylène tribromé. L'acide lui-même est facilement transformé en acide tribromacrylique, fusible à 118 degrés :

$$C^6H^2Br^4O^4 = HBr + C^6HBr^3O^4.$$

Le *sel de potassium*,

$$C^6HKBr^4O^4 + 2H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles, qui perdent leur eau sous la cloche sulfurique. Il est très soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur.

Le *sel de calcium*,

$$C^6HCaBr^4O^4 + Aq.,$$

est en prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,

$$C^6HBaBr^4O^4 + Aq.,$$

est en prismes minces, très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse se décompose rapidement à l'ébullition. Lorsqu'on soumet à l'ébullition sa solution aqueuse, il vient se rassembler à la surface un liquide huileux, qu'on distille avec l'eau et qu'on traite ensuite par le brome. Le corps ainsi obtenu fond à 53 degrés et possède la composition de l'*éthane pentabromé*. Le sel se décompose donc ainsi qu'il suit :

$$C^6HBaBr^4O^4 = BaBr + C^2O^4 + C^4HBr^3.$$

La potasse alcoolique le transforme d'ailleurs en acide tribromacrylique (Mabery et Robinson).

Le sel d'argent a pour formule :

$$C^6HAgBr^4O^4.$$

(H. et M.)

ACIDES CHLOROBROMOPROPIONIQUES.

1° ACIDES MONOCHLOROBROMOPROPIONIQUES.

Équiv.................. $C^6H^4ClBrO^4$.
Atom.................. $C^3H^4ClBrO^2$.

L'*acide*,

$$CH^2Cl.CHBr.CO^2H,$$

a été obtenu par Henry en oxydant au moyen de l'acide azotique le produit d'addition de l'acide hypobromeux et du chlorure d'allyle.

Il fond à 37 degrés et bout à 215 degrés.

L'*isomère*,

$$CH^2Br.CHCl.CO^2H,$$

a été préparé de la même manière en oxydant le produit d'addition de l'acide hypochloreux et du bromure d'allyle.

Il possède les mêmes propriétés (1).

(1) Henry, *Bericht der deuts. chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 758.

2° ACIDE CHLOROTRIBROMOPROPIONIQUE.

Équiv..... $C^6H^2ClBr^3O^4$.
Atom..... $C^3H^2ClBr^3O^2 = CClBr^2.CHBr.CO^2H$. (?)

Obtenu par Mabery et Weber en attaquant à 100 degrés l'acide chlorobromacrylique par une molécule de brome.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en prismes à trois pans, fusibles à 102-103 degrés, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il forme, au contact de l'eau, une huile qui ne se solidifie pas encore à zéro.

Bouilli avec de l'eau de baryte, il se scinde en bromure de baryum, acide carbonique et en éthylène chlorodibromé, C^4HClBr^2. Avec la potasse alcoolique, il engendre un peu d'acide acrylique tribromé. L'eau de baryte, à froid, le transforme en acide β-chlorodibromacrylique. En présence de l'azotate d'argent, il laisse déposer du chlorure d'argent.

Le *sel de potassium*,

$$C^6HKClBr^3O^4 + H^2O^2,$$

cristallise en prismes rhombiques, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*,

$$C^6HCaClBr^3O^4,$$

cristallise en aiguilles.

Le *sel de baryum* est en petits prismes pointus, instables, assez solubles dans l'eau froide. Distillé avec un peu d'hydrate de baryum, il semble donner de l'éthylène tribromé (M. et W.).

3° ACIDE DICHLORODIBROMOPROPIONIQUE.

Équiv.................. $C^6H^2Cl^2Br^2O^4$.
Atom.................. $C^3H^2Cl^2Br^2O^2$.

L'*acide* α a été préparé par Hill et Mabery en faisant réagir à 100 degrés une molécule de brome sur l'acide α-dichloracrylique, fusible à 85-86 degrés.

Il cristallise en prismes tricliniques, fusibles à 94-95 degrés, peu solubles dans le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les *sels de baryum et d'argent* cristallisent en longues aiguilles, facilement décomposables par l'eau, surtout à chaud (H. et M.).

L'*acide* β, en atomes :

$$CClBr^2.CHCl.CO^2H,$$

a été obtenu en faisant réagir à 100 degrés le chlore sur l'acide β-acrylique bibromé (H. et M.). On fait cristalliser ce produit brut dans le sulfure de carbone.

Prismes obliques, sublimables, fusibles à 100 degrés, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'eau de baryte le dédouble, à froid, en acide chlorhydrique et en acide β-dibromacrylique.

Le *sel de potassium* retient 2 molécules d'eau.

Le *sel de calcium*,

$$C^6HCaCl^2Br^2O^4 + Aq.$$

cristallise en aiguilles (Mabery et Nicholson).

Le *sel de baryum*, qui retient une molécule d'eau, cristallise en belles aiguilles, très solubles dans l'eau. Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il se dédouble en acide carbonique et en *éthylène chlorodibromé* :

$$C^6H^2Cl^2Br^2O^4 = C^2O^4 + HCl + C^4HClBr^2.$$

4° ACIDE TÉTRACHLOROBROMOPROPIONIQUE.

Équiv........... $C^6HCl^4BrO^4$.
Atom........... $C^3HCl^4BrO^2 — C^3BrCl^2CCl^2.CO^2H$.

Résulte de l'action du chlore sur l'acide bromopropionique.

Il est en petits cristaux qui fondent à 225 degrés en se décomposant. Il est peu soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme.

Ses sels sont instables. Avec l'eau de baryte, on obtient un produit huileux qui paraît être de l'éthylène tétrachloré (Mabery).

ACIDES IODOPROPIONIQUES.

1° ACIDE α-IODOPROPIONIQUE.

Équiv....... $C^6H^5IO^4$.
Atom........ $C^3H^5IO^2 = CH^3.CHI.CO^2H$.

Il a été préparé par Wichelhaus en attaquant l'acide lactique sirupeux par le diiodure de phosphore. Lorsque la réaction est terminée, on verse le produit dans l'eau, on agite avec l'éther et l'on évapore ce dernier.

Acide huileux, à peine soluble dans l'eau (1).

2° ACIDE β-IODOPROPIONIQUE.

Équiv......... $C^6H^5IO^4$.
Atom. .... $C^3H^5IO^2 = CH^2I.CH^2.CO^2H$.

Il a été obtenu par Beilstein en faisant réagir l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique. Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe à 130 degrés

(1) Wichelhaus, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, p. 352.

l'acide acrylique avec une solution concentrée d'acide iodhydrique (Wislicenus) :

$$C^6H^4O^4 + HI = C^6H^5IO^4.$$

Pour le préparer, on ajoute peu à peu à 52 centimètres cubes d'acide glycérique, d'une densité de 1,26, 100 grammes d'iodure de phosphore. Il se manifeste bientôt une vive réaction qu'il convient de modérer par l'immersion du vase dans l'eau froide. Il se dégage de l'acide iodhydrique et des vapeurs possédant une odeur alliacée. Le produit, d'abord liquide, se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, qui doit être incolore, car il se sépare peu d'iode dans cette réaction. En dissolvant le produit dans l'eau bouillante, on obtient l'acide iodé, qu'on purifie par plusieurs cristallisations (B.). Erlenmeyer conseille un traitement par le sulfure de carbone ou la ligroïne.

V. Meyer conseille la marche suivante :

On oxyde la glycérine par l'acide azotique, on chasse l'excès d'acide au bain-marie; on ajoute ensuite de l'eau au résidu sirupeux pour avoir un liquide d'une densité égale à 1,26. On ajoute alors 30 centimètres cubes de cette solution à l'iodure de phosphore provenant de 50 grammes d'iode sur 6gr,5 de phosphore. La réaction commence immédiatement; on l'achève au bain-marie. Après refroidissement, on obtient une masse en lamelles incolores, qu'une seule cristallisation dans l'eau suffit pour purifier.

On peut admettre que l'iodure réagit sur l'acide glycérique d'après l'équation suivante :

$$C^6H^6O^8 + PhI^2 = C^6H^5IO^4 + PHO^4 + HI.$$

Le composé PhO^4 n'est pas mis en liberté, mais se dédouble par l'eau en acides phosphorique et phosphoreux :

$$2\,PhO^4 + 3\,H^2O^2 = PhH^3O^6 + PhH^3O^8.$$

L'acide β-iodopropionique est sous forme de lamelles cristallines, soyeuses, d'un blanc éclatant. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Une solution aqueuse concentrée le laisse déposer en écailles nacrées; plus étendue, elle donne à l'évaporation, sous la cloche sulfurique, de grandes lames à éclat vitreux, puis de grands cristaux réguliers appartenant au type rhomboïdal. Il fond à 82 degrés (B.).

Il possède une réation fortement acide, décompose les carbonates avec effervescence. Tandis que sa solution aqueuse est très stable, car on peut le faire bouillir sans altération, ses sels se décomposent facilement dans ces circonstances. C'est ainsi qu'une solution aqueuse d'acide iodopropionique est précipitée par le nitrate d'argent, avec formation d'iodure d'argent; neutralisée par un alcali, elle donne à chaud un iodure alcalin et redevient acide; en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique, il y a formation d'éther iodopropionique.

L'acide iodopropionique est réduit par l'acide iodhydrique à 180 degrés, et

ramené à l'état d'acide propionique; il en est de même au moyen de l'amalgame de sodium.

Soumis à la distillation sèche, le sel plombique fournit de l'acide acrylique (B.); on arrive au même résultat en ajoutant de la litharge à l'acide et en distillant (Wislicenus).

Bouilli avec de l'eau, il donne de l'acide hydracrylique, $C^6H^6O^6$, accompagné d'un peu d'acide acrylique :

$$C^6H^5IO^4 + H^2O^2 = HI + C^6H^6O^6.$$
$$C^6H^5IO^4 + HI = I^2 + C^6H^6O^4.$$

En présence de l'oxyde d'argent, il y a formation d'acide hydracrylique; mais la réaction est complexe, car il y a en même temps production de plusieurs autres acides : l'acide paradipimalique, $C^{12}H^{10}O^{10}$; l'acide dihydracrylique, $C^{12}H^{10}O^{10}$; l'acide paracrylique, lequel prend naissance lorsque la réaction est très prolongée.

Chauffé avec de la poudre d'argent, l'acide iodopropionique engendre de l'acide adipique, $C^{12}H^{10}O^8$,

$$2\,C^6H^5IO^4 + Ag^2 = 2\,AgI + C^{12}H^{10}O^8.$$

Avec l'iodure d'éthyle et l'argent pulvérulent, on obtient l'acide valérique normal :

$$C^6H^5IO^4 + C^4H^5I + Ag^2 = 2\,AgI + C^{10}H^{10}O^4.$$

L'*éther méthyliodopropionique*,

$$C^2H^2(C^6H^5IO^4),$$

est un liquide bouillant à 188 degrés, ayant pour densité 1,8408 (Henry).

L'*éther éthylique*, qui se prépare en chauffant l'acide avec de l'alcool et un peu d'acide sulfurique, est sous forme d'un liquide incolore, plus lourd que l'eau, à odeur aromatique; il est soluble dans l'eau et surtout dans l'alcool. Il bout à 200 degrés (Wichelhaus), à 202 degrés (Wolff); sa densité est égale à 1,707 (Henry).

Lorsqu'on attaque l'acide par l'alcool et l'acide chlorhydrique, indépendamment de l'éther éthylique, on observe la formation d'un dérivé chloré (Wislicenus, Limpach).

ACIDE CYANOPROPIONIQUE.

Équiv. .... $C^6H^5(C^2Az)O^4 + 3\,Aq. = C^8H^5AzO^4 + 3\,Aq.$
Atom..... $C^3H^5(CAz)O^2 + 3\,Aq. = 2(CH^3.CHCAz.CO^2H) + 3\,H^2O^2.$

Dérivé obtenu par Wanklyn et Cooper en oxydant la laine, à une température de 140 degrés, par le permanganate de potassium en solution alcaline.

C'est une poudre amorphe et hydratée donnant avec les bases des amorphes. On a préparé et analysé ceux de potassium, de calcium, de baryum, de magnésium, de plomb et d'argent (1).

ACIDE β-NITROPROPIONIQUE.

Équiv................ $C^6H^5(AzO^4)O^4$.
Atom................ $C^3H^5(AzO^2)O^2 = CH^2(AzO^2).CH^2CO^2H$.

Lorsqu'on attaque au bain-marie l'éther iodopropionique par le nitrite d'argent, on extrait par l'éther un produit formé au moins de deux parties, l'une qui passe à 161-165 degrés et l'autre qui distille vers 230 degrés. La première portion est le β-nitropropionate d'éthyle, liquide incolore, mobile, d'odeur éthérée, que la potasse saponifie aisément; mais l'acide nitré est difficilement retiré par l'éther à l'état de pureté.

Il est préférable d'attaquer directement l'acide β-iodopropionique par le nitrite d'argent :

$$C^6H^5IO^4 + AzO^4Ag = AgI + C^6H^5(AzO^4)O^4;$$

il faut opérer sur 5 à 6 grammes à la fois d'acide iodé.

La solution aqueuse est additionnée peu à peu de nitrite, ce qui détermine bientôt une vive réaction qu'on modère en refroidissant, avant d'ajouter une nouvelle quantité de réactif. Vers la fin de l'opération, on chauffe avec modération pour terminer l'opération. Pour que l'acide soit complètement déplacé, il faut environ 2 molécules de nitrite pour 1 d'acide.

La liqueur aqueuse, qui contient du β-nitropropionate d'argent, est précipitée par l'acide chlorhydrique; on épuise par l'éther, on évapore et l'on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme bouillant.

L'acide β-nitropropionique cristallise en écailles nacrées, fusibles à 66-67 degrés, se décomposant vers 160 degrés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme bouillant; par le refroidissement, ce dernier véhicule l'abandonne presque complètement.

Ses sels, qui sont très solubles dans l'eau, se modifient par évaporation. Ceux de baryum et de calcium, par exemple, se déposent par concentration de leur solution sous forme de poudres cristallines qui ont perdu leur solubilité.

L'étain et l'acide chlorhydrique ou stanneux, transforment l'acide β-nitropropionique en alanine :

$$C^6H^5(AzO^4)O^4 + 2H^2 = H^2O^2 + C^6H^7AzO^4.$$

L'éther éthylique bout à 161-163 degrés.

(1) *Philosoph. Magas.* [5], t. VII, p. 356.

ACIDE DINITROTRIBROMOPROPIONIQUE.

Équiv.......... $C^6HBr^3Az^2O^{12} = C^6HBr^3(AzO^4)^2O^4$.
Atom.......... $C^3HBr^3Az^2O^6 = CBr^3C(AzO^2)^2.CO^2.H$.

On prend pour point de départ la tribromophloroglucine, qu'on oxyde par l'acide azotique. A cet effet, on ajoute à 5 grammes du dérivé tribromé 30 centimètres cubes d'acide nitrique d'une densité de 1,4. Après douze heures, on filtre et lave les cristaux à l'eau froide, véhicule dans lequel ils sont à peine solubles; mais, à l'ébullition, la décomposition est très rapide : il y a formation d'acide oxalique, de bromopicrine et de vapeurs nitreuses.

L'acide dinitrotribromopropionique est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels sont très instables. Traité par l'amalgame de sodium, il donne, à la fois, de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique (Benedikt) (1).

ACIDE α-NITROSOPROPIONIQUE.

Équiv........ $C^6H^5(AzO^2)O^4$.
Atom......... $C^3H^5(AzO)O^2 = CH^3.CH(AzO).CO^2H$.

Lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur l'éther methylacétoacétique, suivant les conditions de la réaction, on peut obtenir trois produits différents : le nitrosométhylacétone, le nitrosopropionate d'éthyle ou l'acide nitrosopropionique.

A 5 parties d'éther, on ajoute une solution de 2 parties de potasse dans 3 parties d'eau additionnée de beaucoup d'alcool; on étend d'eau, on ajoute 5,5 parties d'azotite de potassium commercial (à 55 pour 100), on acidule avec l'acide sulfurique, puis on sursature de nouveau par la potasse en excès; on laisse digérer pendant quelques jours avant d'agiter avec l'éther pour enlever l'excès d'éther méthylacétoacétique; on acidule de nouveau et l'on épuise avec de l'éther, qui s'empare du dérivé nitrosé.

L'acide α-nitrosopropionique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; aussi, pour l'isoler, faut-il agiter la solution acide avec beaucoup d'éther ordinaire et à plusieurs reprises.

Il est en petits cristaux blancs, grenus, infusibles, se décomposant brusquement à 177 degrés.

Il décompose les carbonates, et ses solutions alcalines sont incolores. Le sel ammoniacal neutre donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, peu sensible à la lumière, ayant pour formule :

$$C^6H^4Ag(AzO^2)O^4. \quad \text{(Meyer et Zublin.)}$$

Le *sel de baryum*,

$$C^6H^4(AzO^2)BaO^6,$$

(1) Benedikt' *Liebig's Ann. der Ch. und Pharm.*, p. 184, 255.

obtenu par saturation de l'acide avec le carbonate de baryum, cristallise en grains anhydres, incolores, prismatiques, brillants, assez solubles dans l'eau (Gutknecht).

Le *sel de cuivre* est en croûtes d'un vert bleuâtre; sa solution est vert foncé.

Le chlorure ferrique, versé dans une solution d'acide α-nitrosopropionique, donne une coloration rouge de feu; le nitrate de cobalt, une teinte brune.

Lorsqu'on l'oxyde par le permanganate, en solution alcaline, il engendre un acide cristallisé, l'*acide éthylnitrolique*, dont la formation peut s'expliquer ainsi qu'il suit : une partie de l'acide nitrosé se transforme en acide nitré, puis en acide carbonique et nitréthane :

$$C^6H^5(AzO^4)O^4 = C^2O^4 + C^4H^5(AzO^4).$$

Une autre partie se détruit avec production d'acide nitrique, lequel transforme le nitréthane en acide éthylnitrolique.

L'*α-nitrosopropionate d'éthyle*,

$$C^4H^4(C^4H^5[AzO^2]O^4),$$

se prépare comme l'acide, avec cette différence seulement qu'on traite immédiatement par l'éther le produit de la réaction.

Il fond à 94 degrés et distille à 233 degrés, en éprouvant un commencement de décomposition. Il est acide, par suite de la présence du groupe nitrosé; ses solutions alcalines sont incolores. La potasse étendue le saponifie aisément à chaud (M. et Z.).

En attaquant l'acétoacétate d'éthyle par l'acide nitreux, on obtient bien le nitroso-éthylacétone, mais ce corps ne se dédouble pas comme le nitroso-méthylacétone, de telle sorte qu'on n'a pu encore préparer l'acide nitrosobutyrique. La réaction qui fournit l'acide nitrosopropionique n'est donc pas générale.

Meyer et Janny ont obtenu l'acide α-nitrosopropionique en laissant en contact l'hydroxylamine avec une solution aqueuse d'acide pyruvique, en présence du carbonate de sodium. Après vingt-quatre heures de repos, on épuise par l'éther pour enlever des traces d'un produit secondaire; puis on acidule et l'on épuise de nouveau par l'éther qui abandonne à l'évaporation l'acide nitrosopropionique :

$$C^6H^4O^6 + AzH^3O^2 + C^6H^5(AzO^2)O^4 + H^2O^2.$$

1° ACIDE α-PROPIOSULFONIQUE.

Équiv........ $C^6H^6O^4.S^2O^6$.

Atom........ $C^3H^6O^2.SO^3 = CH^3CH\left\langle\begin{matrix}SO^3H.\\CO^2H.\end{matrix}\right.$

Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide α-chloropropionique avec du sulfate d'ammonium; ou encore en attaquant l'acide propionique (1 partie) par l'acide chlorosulfurique S^2HClO^6 (1 partie et demie). Dans ce dernier cas, il faut chauf-

fer vers la fin de l'opération. Le produit de la réaction, étendu d'eau, est privé d'acide propionique par distillation, puis neutralisé par l'oxyde de plomb. Le sel plombique, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne par évaporation l'acide libre sous forme d'un liquide épais, incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool (Kürbatow).

Le *propiosulfonate de baryum* est sous forme d'écailles incolores, retenant 1 molécule d'eau. Il est peu soluble dans l'alcool; il exige 13,5 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire (K.).

Le *sel calcique* est un précipité floconneux, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation (K.).

Le *sel de potassium*,

$$C^6H^4K^2.S^2O^6 + H^2O^2,$$

en atomes :

$$CH^3.CH(CO^2K)(SO^3K) + H^2O,$$

cristallise en petites aiguilles insolubles dans l'alcool (Rosenthal).

Le *sel de cadmium*,

$$C^6H^4Cd^2S^2O^6 + 2\,H^2O^2,$$

en atomes :

$$C^2H^4(CO^2)(SO^3)Cd + 2\,H^2O,$$

forme des agrégats confusément cristallins (R.).

Le *sel d'argent*,

$$C^6H^4Ag^2O^4.S^2O^6,$$

est un corps anhydre, en aiguilles groupées en étoiles, qui noircissent à la lumière (R.).

Le *sel d'ammonium*,

$$C^6H^4(AzH^4)^2S^2O^6 + H^2O^2,$$

en atomes :

$$C^2H^4(CO^2AzH^3)(SO^3AzH^3) + H^2O,$$

est sous forme de beaux prismes, tandis que le *sel acide* cristallise difficilement (R.).

2° ACIDE β-PROPIOSULFONIQUE.

Équiv. . . . . $C^6H^6O^4.S^2O^6$.
Atom. . . . . $C^3H^6O^2.SO^3 = CH^2(SO^3H).CH^2(CO^2H)$.

Lorsqu'on attaque le β-iodopropionate d'ammonium par un léger excès de sulfite d'ammonium, la réaction commence à froid; on la termine par une douce chaleur, puis on fait bouillir avec de l'eau de baryte, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On élimine l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique

on filtre et l'on concentre jusqu'à cristallisation. Le sel barytique est décomposé par une quantité calculée d'acide sulfurique.

L'acide β-propiosulfonique cristallise par évaporation de ses solutions en gros cristaux transparents, fusibles à 68-69 degrés, après dessiccation à 110 degrés; il commence à se décomposer vers 150 degrés en dégageant de l'acide sulfureux. Il est très soluble dans l'eau, encore assez soluble dans l'alcool, mais beaucoup moins dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide β-thiolactique de Loven, $C^6H^6S^2O^4$.

Il est tribasique, comme son isomère ; ses sels sont cristallisables et généralement hydratés.

Le *sel de potassium*,

$$C^6H^4K^2O^4.S^2O^6 + H^2O^2,$$

en atomes :

$$CH^2(SO^3K).CH^2(CO^2K) + H^2O^5,$$

cristallise en petits prismes qui sont très solubles dans l'eau.

Le *sel acide*,

$$C^6H^5KO^4S^2O^6 + H^2O^9,$$

en atomes :

$$CH^2(SO^3K).CH^2(CO^2H),$$

est sous forme d'aiguilles soyeuses.

Le *sel de sodium*, qui cristallise également avec 1 molécule d'eau, est une masse confusément cristalline, très soluble dans l'eau.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^6H^4(AzH^4)^2O^4.S^2O^6 + 4\,H^2O^2,$$

en atomes :

$$C^2H^4(SO^3AzH^4)(CO^2,AzH^4) + 4\,H^2O,$$

est une masse cristalline, hygroscopique.

Le *sel acide*,

$$C^6H^5(AzH^4)O^4.S^2O^6,$$

en atomes :

$$C^2H^4(SO^3AzH^4)(CO^2H),$$

cristallise sous la forme de petits prismes, courts et anhydres.

Au contact du bisulfite d'ammonium, l'acrylate d'ammonium dégage de la chaleur et fournit du β-propiosulfonate d'ammonium, d'après l'équation suivante :

$$C^6H^3(AzH^4)O^4 + SH(AzH^4)O^6 = C^6H^4(AzH^4)^2O^4.S^2O^6.$$

Le *sel de strontium*,

$$C^6H^4Sr^2O^4,S^2O^6 + 5\,H^2O^2,$$

en atomes :

$$C^2H^4(SO^3)(CO^2)Sr + 5\,H^2O,$$

cristallise en prismes.

Le *sel de calcium*, qui retient seulement 1 molécule d'eau, est en petits cristaux irréguliers.

Le *sel de magnésium* retient 4 molécules d'eau. Il se présente sous forme de petits prismes groupés en étoiles.

Le *sel de zinc*, qui renferme 4 molécules d'eau de cristallisation, est une masse cristalline très soluble dans l'eau. Le *sel de manganèse* possède les mêmes caractères physiques.

Le *sel de plomb*,

$$C^6H^4Pb^2O^4S^2O^6,$$

en atomes :

$$C^2H^4(SO^3)(CO^2)Pb,$$

est en petits cristaux peu distincts, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel de cadmium* retient 1 molécule d'eau; il est en petits prismes très solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est anhydre; il cristallise en petites aiguilles vertes.

Le *sel d'argent*,

$$C^6H^4Ag^2O^4.S^2O^6 + Aq.,$$

en atomes :

$$C^2H^4(SO^3Ag)(CO^2Ag) + Aq.,$$

cristallise en grandes lamelles, très solubles dans l'eau. Le *sel acide*, qui renferme aussi un équivalent d'eau de cristallisation, est en cristaux compacts, également très solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide β-propiosulfonique ou sur son sel de sodium, il se fait un chlorure liquide, non distillable, même dans le vide, paraissant avoir pour formule :

$$C^6H^3Cl^3O^2.S^2O^4,$$

en atomes :

$$COCl.CHCl.CH^2.SO^2Cl.$$

Traité par l'alcool, ce dérivé se convertit en éther correspondant, ayant pour formule :

$$2\,C^4H^4[C^6H^5ClO^4.S^2O^6];$$

en atomes :

$$CO^2(C^2H^5).CHCl.CH?\,SO^3(C^2H^5).$$

Ce corps se décompose à la distillation.

L'*éther diéthylique*,

$$2\,C^4H^4(C^6H^6O^4S^2O^6),$$

en atomes :

$$C^2H^4(CO^2C^2H^5)(SO^3C^2H^5),$$

prend naissance par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel argentique.

Il est sous forme d'un liquide huileux, non distillable, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on met l'acroléine en contact avec le bisulfite d'ammonium, il se fait un tel dégagement de chaleur qu'on doit modérer la réaction en refroidissant à la glace. On obtient ainsi un produit d'addition, sous forme de beaux prismes incolores ayant pour formule :

$$C^6H^6O^2[S^2(AzC^4)O^6] + 4\,H^2O^2\,;$$

en atomes :

$$C^8H^6S^2O^7Na^2 + 4\,H^2O^2.$$

Oxydé par une solution argentine ammoniacale, ce sel se transforme en β-propiosulfonate (Rosenthal).

ACIDE SULFOPROPIONIQUE.

Équiv.............. $C^6H^6S^2O^2$.
Atom............... $C^3H^6SO = CH^3.CH^2.CSOH$.

Il prend naissance lorsqu'on fait réagir sur le cyanure d'éthyle une solution alcoolique de sulfhydrate de sodium.

Le *sel sodique*, cristallisé dans l'alcool, a pour formule :

$$C^6H^5NaS^2O^6 + H^2O^2.$$

Il donne des précipités avec l'azotate d'argent, les chlorures barytique et mercurique, l'acétate de plomb (Dupré).

BIBLIOGRAPHIE

ACIDE PROPIONIQUE.

BÉCHAMP. — Présence des acides gras dans le fruit du *Guigko biloba*. *Ann. chim. et phys.*, I, 288, 4e série. — Existence douteuse de l'acide propionique, 297.
— Vins tournés. *Rép. de chim. appl.*, V, 108, 189, 319.
BECKURTS et R. OTTO. — Sur l'acide dichloropropionique. *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 264.
— Préparation de l'acide propionique au moyen du propionitrile. *Bull Soc chim.*, XXVIII, 374.

BECKURTS et R. OTTO. — Sels d'argent des acides chlorobromo et iodopropioniques. *Bull. Soc. chim.*, XLV, 553.
— Acide α-β-dichloropropionique. *Bull. Soc. chim.*, XLV, 556.
BEILSTEN. — Acide iodopropionique. *Ann. chim. et phys.*, LXIV, 362.
BERTHELOT. — Synthèse par C^2O^2 de l'alcool iodé. *Bull. Soc. chim.*, V, 1, XIX, 160.
— Synthèse de l'acide propionique par l'allylène et le propylène. *Bull. Soc. chim.*, XIV, 114.
— Synthèse de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone et l'alcoolate de baryte. *Ann. chim. et phys.*, XXX, 139, 4ᵉ série.
CAHOURS. — Acide bromopionique. *Ann. chim. et phys.*, XIX, 502, 3ᵉ série.
CATTON. — Synthèse avec l'alcool et l'acide carbonique. *Bull. Soc. chim.*, II, 374.
DUPRÉ. — Acide sulfopropionique. *Compt. rend.*, LXXXVI, 665.
FITZ. — Sels doubles propioniques. *Bull. Soc. chim*, XXXV, 678.
FREUND. — Préparation de l'acide propionique par $C^6H^8O^6$. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 325.
FRIEDEL. — Constitution des acides propionique, chloro et iodopropionique. *Ann. chim. et phys.*, XVI, 335, 4ᵉ série.
FRIEDEL et MACHUCCA. — Transformation de l'acide propionique en acide lactique. *Bull. Soc. chim.*, IV, 17 (1862).
FRŒLICH et GEUTHER. — Action de l'oxyde de carbone sur l'éthylate de sodium. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 869.
— Acide pentaméthylé. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 571.
GUTKNECH. — Acide α-nitrosopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 678.
HAGEMANN. — Synthèse au moyen de C^2O^2 et de l'éthylate de potassium ou de sodium. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 165.
HEINTZ. — Composition des acides gras. *Ann. chim. et phys.*, XLIV, 363, 3ᵉ série.
HENRY. — Acide β-chloropropionique. *Bull. Soc. chim.*, XLIII, 617.
HILL et MABERY. — Acides propioniques tétrasubstitués. *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 655.
HOFF (Van't). — Synthèse de l'acide propionique. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 17.
KÉKULÉ. — Action de HBr sur les acides prolyatomiques. *Bull. Soc. chim.*, II, 369.
KLIMENKO. — Action de $PHCl^5$ sur l'acide pyruvique. *Bull. Soc. chim.*, XIV, 252; XVIII, 129.
KRAFFT. — Chloruration de l'acide propionique. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 267.
KREMER et GRODZKI. — Présence de l'acide propionique dans le vinaigre de bois. *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 138.
KOPP. — Densités, dilatations et points d'ébullition de quelques liquides organiques. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 415, 3ᵉ série.
KURBATOW. — Acide α-sulfopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XX, 362.
LEWKOWITSCH. — Acides gras nitrés. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 112.
LINNEMANN. — Transformation de l'acide acrylique en acide propionique. *Bull. Soc. chim.*, V, 478; XXIII, 22 (1863).
— Anhydride propionique. *Bull. Soc. chim.*, XII, 273.
— Anhydride propionique et réduction de l'acide propionique en alcool et aldéhyde propionique. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 160-166.
— Dérivés chlorés et bromés. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 123.
— Transformation directe de l'acide lactique en acide propionique. *Ann. chim. et phys.*, LIX, 202, 3ᵉ série.
— Sur le passage de la série acrylique dans la série des corps gras. *Ann. chim. et phys.*, LXVIII, 497, 3ᵉ série.
LIPPMANN. — Synthèses des acides lactique et leucique. *Bull. Soc. chim.*, I, 367.
MABERY et ROBINSON. — Acide tétrabromopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XLII, 355.
MABERY et WEBER. — Acide chlorotribromopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 301; XLII, 355.
MALAGUTI. — Recherches sur les éthers chlorés. *Ann. chim. et phys.*, XVI, 5, 3ᵉ série.
MAUTHNER et SUIDA. — Acides propioniques et acryliques bromés. *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 347.
MEYER (V.). — Préparation de l'acice β-iodopropionique. *Bull. Soc. chim*, XLVII, 765.
MEYER et JANNY. — Nouveau mode de formation de l'acide nitrosopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 393.
MUENDER et TOLLENS. — Sur l'acide bibromopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 315.
MULDER. — Acide glycérique et acide α-iodopropionique. *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 266.
PERKIN. — Caumarine propionique et ses dérivés. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 280.
PIERRE et PUCHOT. — Étude sur les composés propioniques. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 453, et *Ann. chim. et phys.*, XXVIII, 71, 4ᵉ série.
RENARD. — Acide propionique formé dans la distillation de la colophane. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 339.
— Sur les propionates métalliques. *Bull. Soc. chim.*, XLVII, 956.

Richter. — Sur l'acide iso-iodopropionique. *Bull. Soc. chim.*, X, 454.
Rochleder. — Recherches sur les marrons d'Inde : acides propionique et butyrique. *Bull. Soc. chim.*, V, 219 (1863).
Rosenthal. — Sur l'acide β-propiosulfonique. *Bull. Soc. chim.*, XLVII, 193.
Saytzeff. — Transformation de l'allyldipropylcarbinol en acide propylique. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 537.
Scherer. — Présence des acides gras dans les eaux minérales de Brükenau. *Ann. chim. et phys.*, XLIX, 111, 3e série.
Strecker. — Sur un mode de formation particulier de l'acide propionique ; propionates. *Ann. chim. et phys.*, XLIII, 340, 3e série.
Ulrich. — Transformation de l'acide lactique en acide propionique. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 228.
— Acide chloropropionique. *Ann. chim. et phys.*, LVI, 229.
Zublin et V. Meyer. — Dérivés nitrosés de la série grasse. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 364.
Wanklyn. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide propionique, au moyen de l'acide carbonique et du sodium-éthyle. *Ann. chim. et phys.*, LIII, 42, 3e série.
Wislicenus. — Synthèse de l'acide propionique par l'acide pyruvique. *Bull. Soc. chim.*, V, 472 (1863).

CHAPITRE IV

ACIDES BUTYRIQUES

Les deux acides butyriques prévus par la théorie sont connus : l'acide butyrique normal et l'acide isobutyrique.

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL.

Équiv..... $C^8H^8O^4$
Atom...... $C^4H^8O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$.

L'acide butyrique a été découvert en 1813 par Chevreul dans la saponification du beurre, où il existe à l'état d'éther glycérique. On l'a rencontré depuis cette époque dans beaucoup de végétaux. Il forme, à l'état presque pur, le liquide irritant sécrété et projeté, comme moyen de défense, par certains insectes, comme le *Carabus niger*, le *C. auratus*. On a constaté sa présence dans les déjections humaines; dans certaines sécrétions, comme la sueur (Schotten); dans le rancissement des graisses et dans les jus de viandes altérées (Schærer); sous forme d'éther dans l'essence de l'*Heracleum giganteum* et dans celle du *Pastinaca sativa* (Renesse). On l'a rencontré dans l'esprit de bois brut; dans le liquide provenant des fromages fermentés; dans la putréfaction des albuminoïdes, notamment de la fibrine humide, où il se trouve à l'état de butyrate d'ammonium, en compagnie d'acétate d'ammonium (Wurtz); dans les eaux de mares et dans le purin; dans les produits d'oxydation de la conicine (Blyth), etc.

FORMATION. — PRÉPARATION.

Il prend régulièrement naissance :

1° Dans l'oxydation de l'alcool butylique normal, $C^8H^{10}O^2$:

$$C^8H^{10}O^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^8H^8O^4.$$

2° Lorsqu'on réduit l'acide succinique par l'acide iodhydrique :

$$C^8H^6O^8 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^8H^8O^4.$$

3° Lorsqu'on hydrate le nitrile butyrique, c'est-à-dire le dérivé cyanhydrique de l'alcool propylique :

$$C^8H^7Az + 2H^2O^2 = C^8H^8O^4AzH^3.$$

4° Dans la fermentation de plusieurs matières sucrées sous l'influence du *Bacillus amylobacter*, petit être qui possède la curieuse propriété, d'après Van Tieghem, de transformer directement la glucose en acide butyrique, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 2H^2.$$

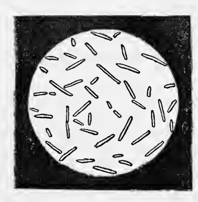


Fig. 7.

Ce même bacillus change aussi, avec plus de facilité encore, l'acide lactique du lactate de chaux en acide butyrique :

$$2C^6H^6O^6 = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 2H^2.$$

La glucose se transformant aisément par fermentation en acide lactique, il en découle un moyen facile de préparation de l'acide butyrique.

5° En prenant pour point de départ l'hydrure de butylène, qu'on transforme successivement en chlorure de butyle et en acétate de butyle, dernier corps qu'on saponifie par l'eau de baryte. Il en résulte de l'alcool butylique, qu'on oxyde par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique (Schœyen).

6° Dans le dédoublement de l'acide éthylcrotonique par la potasse caustique (Petrieff) :

$$C^{12}H^{10}O^4 + 2KHO^2 = C^8H^7KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

7° Dans l'oxydation régulière des graisses et des acides gras à équivalents élevés par l'acide azotique.

8° Lorsqu'on attaque à 100 degrés par l'iodure d'éthyle le produit de l'action du sodium sur l'éther acétique (Frankland et Duppa), c'est-à-dire l'éther iodacétique :

$$C^4H^4(C^4H^3NaO^4) + C^4H^5I = NaI + C^4H^4(C^8H^8O^4).$$

Il en résulte de l'éther butyrique, qu'on saponifie par un alcali pour mettre l'acide en liberté.

Dans la réaction précédente, suivant Geuther, il se forme de l'éther éthylacétylacétique, que l'éther acétique et l'alcoolate de sodium décomposent à 120 degrés en éther butyrique et en acétate de sodium :

$$C^4H^4(C^4H^4[C^8H^6O^6]) + C^4H^4(C^4H^4O^4) + C^4H^5NaO^2 = 2C^4H^4(C^8H^8O^4) + C^4H^3NaO^4.$$

D'ailleurs, lorsqu'on chauffe simplement l'éther acétique avec de la chaux, à une température de 250-280 degrés, on observe la formation de l'acide butyrique (Liubavin).

9° Par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide crotonique (Bulke) :

$$C^8H^6O^4 + H^2 + C^8H^8O^4.$$

Pour le préparer, on fait bouillir pendant quelques heures 5 kilogrammes de riz ou d'amidon dans 60 kilogrammes d'eau ; après refroidissement, on ajoute 60 grammes de malt délayé dans 2 litres de lait, 1 kilogramme de viande hachée et 2 kilogrammes de craie. On laisse le tout pendant quelques semaines, à une température de 25-30 degrés, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on filtre et l'on porte le liquide à l'ébullition : le butyrate de chaux se précipite, tandis que l'acétate et le caproate restent en dissolution. On peut aussi précipiter la liqueur filtrée par le carbonate sodique, filtrer de nouveau et décomposer le liquide concentré par l'acide sulfurique. L'acide butyrique est ensuite séparé par distillations fractionnées (Grillone).

Pour l'avoir pur, on le dissout dans l'eau, de manière à séparer une partie huileuse, formée surtout d'acide caproïque ; on le transforme en sel calcique qu'on décompose par l'acide chlorhydrique (Lieben et Rossi).

Fitz conseille d'opérer la transformation de la matière amylacée au moyen d'un schizomycète, le *bacillus subtillus*.

100 grammes de fécule sont délayés dans 2 litres d'eau à 40 degrés ; on ajoute 0,10 de phosphate de potassium, 0,20 de sulfate de magnésie, 1 gramme de chlorure d'ammonium et 50 grammes de carbonate de chaux. On sème à la surface le schizomycète, qu'on obtient en faisant macérer du foin dans de l'eau. Après dix jours de repos à 40 degrés, on obtient environ 1 gramme d'alcool éthylique, 34gr,7 d'acide butyrique, 5gr,1 d'acide acétique et 0gr,33 d'acide succinique.

On prépare un empois avec 2 kilogrammes d'amidon et 2 litres d'eau, on y

ajoute 600 grammes de foie de veau frais, haché, privé de sang; on abandonne le tout à une température de 35-40 degrés; après quelques heures, on ajoute 1500 grammes de craie. La fermentation est terminée au bout de deux semaines (1).

Suivant Bannow, la distillation seule ne peut fournir de l'acide butyrique pur. Il recommande de passer par l'éther éthylique et de recueillir la portion du produit qui bout à 120-121 degrés; on saponifie ensuite l'éther à la manière ordinaire.

PROPRIÉTÉS.

L'*acide butyrique normal* ou *de fermentation* est un liquide incolore, très acide, doué d'une saveur qui rappelle celle de l'acide acétique, mais qui devient désagréable en solution étendue. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond de — 2 degrés à + 2 degrés (Linnemann), de — 4°,5 à — 2 degrés (Zander).

Il bout à 162°,3 (corr.), à 163°,2 sous la pression de 0,7487 (Lieben et Rossi), et sous pressions réduites, d'après Kahlbaum :

Température.	Pression.
63°,5	10^{mm},06
75°,2	21^{mm},48
81°,4	31^{mm},94
87°,5	43^{mm},12
89°,8	48^{mm}, 9
161°,5	760^{mm}, »

Sa densité à zéro est de 0,9886; de 0,958 à 14 degrés (L.); de 0,8141 au point d'ébullition (R. Schiff).

Il est miscible à l'eau en toutes proportions; le chlorure de calcium le précipite de sa solution aqueuse.

Par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique concentré, l'acide butyrique fournit un peu d'acide succinique; avec l'acide chromique, il y a production d'acide carbonique et d'acide acétique (Hecht). Bouilli avec le peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, il donne un peu de butyrate de propyle et de butyrate d'éthyle (Veiel); avec une solution alcaline de permanganate, on obtient surtout de l'acide carbonique (R. Meyer).

Suivant M. Berthelot, oxydé lentement en liqueur neutre ou alcaline par le permanganate, il donne les acides carbonique, acétique, propionique, oxalique et succinique, ce dernier d'après l'équation suivante :

$$C^8H^8O^4 + 3O^2 = C^8H^6O^8 + H^2O^2.$$

Toutefois, on ne retrouve finalement que de très petites quantités d'acide

(1) Pribam, *Jahresbericht der Chimie*. Giessen, Richer, 1879, 614.

succinique, ce corps s'oxydant à son tour pour se résoudre en acide carbonique et en acide oxalique.

Lorsqu'on le chauffe à une haute température avec de la limaille de zinc, il se dégage de l'oxyde de carbone, du propylène et un produit acétonique, probablement du butyrone (Jahn).

Suivant Loir, l'acide butyrique possède la propriété de former un composé cristallisé en se combinant au bisulfite de soude ; à une douce chaleur, il décolore une dissolution de permanganate de potassium; fortement chauffé avec une solution concentrée d'azotate d'argent, il détermine la formation d'un dépôt miroitant d'argent métallique, qui paraît violet par transmission.

En présence de l'acide iodhydrique, à une température de 280 degrés, l'acide butyrique se transforme en hydrure de butyle (Berthelot) :

$$C^8H^8O^4 + 6\,HI = C^8H^{10} + 2\,H^2O^2 + 3\,I^2.$$

Chauffé à 140 degrés avec l'acide butyrique, l'acide chlosulfurique, S^2HClO^6, qu'on prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide sulfurique fumant, donne de l'*acide disulfopropiolique*, $C^8H^8.S^2O^6$ (Baumstarck).

Pour réduire l'acide butyrique et le transformer en alcool butylique normal, Linnemann distille le sel calcique avec 2 équivalents de formiate, ce qui fournit l'aldéhyde butylique, qu'on attaque par l'amalgame de sodium, en procédant comme pour la réduction de l'aldéhyde propionique.

Dans le but de démontrer la différence de solubilité du butyrate et de l'isobutyrate de calcium, Erlenmeyer a enfermé dans des tubes scellés une solution saturée à froid de sel normal et une solution saturée bouillante d'isobutyrate; par le refroidissement, cette dernière dépose des cristaux circulaires. En chauffant les tubes, les cristaux disparaissent, tandis que le butyrate normal se transforme en une bouillie cristalline, laquelle redevient limpide par le refroidissement, alors que la solution d'isobutyrate recristallise. Après avoir répété plusieurs fois cette expérience, Erlenmeyer a constaté que le dépôt de butyrate normal à chaud devient de moins en moins abondant, jusqu'à disparaître totalement ; en refroidissant fortement le tube, il s'y dépose des cristaux aiguillés qui sont constitués par de l'isobutyrate de calcium. Il y a donc transformation du butyrate normal en isobutyrate. Cette transformation, qui n'atteint que la dixième partie de la totalité du sel, est suffisante pour empêcher la cristallisation du butyrate normal par le chauffage de la solution saturée à froid.

SELS.

Les butyrates métalliques normaux ont été étudiés par Chevreul, Pelouze et Gélis, Linnemann et Zotta, Grünzweig, Hecht, Bulk, Markownikow, Wölher.

Les *butyrates de potassium, de sodium, de magnésium* sont très solubles. Le dernier, qui cristallise en lamelles, retient 5 équivalents d'eau (P. et G.).

Le *butyrate de calcium*,

$$C^8H^7CaO^4 + Aq.,$$

cristallise dans l'eau bouillante en prismes, et par évaporation lente en prismes rhombiques. Une partie se dissout à 14 degrés dans 3,5 parties d'eau (L. et Z.); 100 parties d'eau à 22 degrés dissolvent 18 parties de sel hydraté. Wecht a donné les chiffres suivants pour 100 parties d'eau avec le sel anhydre :

Température.	Sel dissous.
0°	19,40
10°	18,48
20°	17,56
30°	16,67
40°	15,92
55°	15,20
65-80°	15, »
90°	15,10
100°	15,81

On voit qu'il existe un minimum de solubilité entre 60 et 80 degrés: à partir de 80 degrés jusqu'à 100 degrés, comme l'avait déjà fait remarquer Lieben, la solubilité augmente sensiblement.

Le *butyrate de strontium* cristallise en prismes monocliniques. 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 39,2 parties de sel déshydraté (Gr.).

Le *butyrate de baryum*,

$$C^8H^7BaO^4 + 2H^2O^2,$$

cristallise comme le sel de calcium. Il est soluble dans 2,45 parties d'eau à 14 degrés (L. et Z.).

Le *sel double de baryum et de calcium*,

$$C^8H^7BaO^4 + C^8H^7CaO^4,$$

cristallise en octaèdres réguliers (Fitz).

Le *sel de zinc*,

$$C^8H^7ZnO^4 + H^2O^2,$$

est en primes clinorhombiques, transparents, aplatis. A 20 degrés, 100 parties d'eau prennent 10,7 parties de sel hydraté. Le soluté laisse déposer à chaud un sel basique.

Le *butyrate d'yttrium*,

$$C^8H^7YO^4 + Aq.,$$

est un sel cristallisable (Popp).

Le *butyrate de plomb* se précipite sous forme d'un liquide huileux, qui se solidifie lentement (Bulk). Il est anhydre au-dessus de 100 degrés, et répond à la formule, $C^8H^7PbO^4$ (P. et G.).

Le *butyrate de cuivre*,

$$C^8H^7CuO^4 + H^2O^2,$$

cristallise en prismes monocliniques (Ch.; P. et G.).

Le *butyrate d'argent*, qu'on obtient en saturant à chaud l'acide normal par l'oxyde d'argent, cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes et anhydres (L. et Z.).

D'après Lieben, l'acide butyrique normal forme avec le chlorure de sodium les trois combinaisons suivantes :

1° $CaCl + C^8H^8O^4 + H^2O^2$.
2° $CaCl + C^8H^7CaO^4 + 2\,C^8H^8O^4$.
3° $2\,CaCl + C^8H^8O^4$.

La première s'obtient en abandonnant dans un vase fermé une solution de chlorure de calcium dans l'acide butyrique sec. Elle prend naissance par l'action de l'humidité atmosphérique qui pénètre lentement dans le flacon. A l'abri de l'humidité, dans un dessiccateur, par exemple, la combinaison n'a pas lieu. On peut d'ailleurs l'obtenir en ajoutant 3 centimètres d'eau à 70 centimètres d'une dissolutiou butyrique de chlorure de calcium, et en maintenant le tout à une température de 40 degrés ; on essore les cristaux à l'abri de l'humidité. En ajoutant un peu plus d'eau, le précipité volumineux devient granuleux et se trouve mélangé avec de l'hydrate de calcium. En ajoutant encore de l'eau avec précaution, il se forme deux couches liquides : la supérieure est constituée par de l'acide butyrique, l'inférieure par une solution aqueuse de chlorure de calcium.

La deuxième combinaison se prépare en évaporant une solution du premier sel à une température de 36 degrés dans un dessiccateur, en présence de l'acide sulfurique et de la chaux. Il se dépose sous forme de longues aiguilles et de cristaux effleuris.

Laissée sur des plaques de biscuit, sous la cloche sulfurique, la première combinaison finit par perdre son eau et 1 molécule d'acide. Au bout de plusieurs mois, elle se transforme en une poudre blanche qui possède la formule n° 3, et qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

ACIDE ISOBUTYRIQUE.

Équiv..... $C^8H^8O^4$.
Atom..... $C^4H^8O^2 = (CH^3)^2CH.CO^2H$.

HISTORIQUE.

Markonikow a préparé synthétiquement l'acide isobutyrique dès l'année 1865, en prenant pour point de départ l'acétone ordinaire, $C^6H^6O^2$. Il a transformé successivement ce corps en alcool isopropylique, par hydrogénation, en iodure isopropylique, en cyanure isopropylique, en *nitrile isobutyrique*, $C^6H^7C\,Az$, lequel fournit, par hydratation, l'acide isobutyrique :

$$C^8H^7Az + 2\,H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^8O^4.$$

Markonikow est encore arrivé au même résultat en partant de l'iodure propylique obtenu par Maxwell Simpson en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle ; cet iodure, chauffé avec de l'alcool et du cyanure de potassium, fournit en effet du nitrile isobutyrique bouillant vers 80 degrés, alors que le butyronitrile de Dumas bout à 108 degrés.

L'acide isobutyrique existe à l'état de liberté dans le fruit du caroubier (*Ceratonia siliqua*), à côté d'une petite quantité d'acides acétique, formique, caproïque et benzoïque (Grünzweig). En entraînant les acides gras par un courant de vapeur d'eau, ce fruit ne fournit plus par fermentation que de l'acide butyrique normal. Il a été rencontré par Sigel dans l'*Arnica montana;* par Kopp dans l'essence de camomille à l'état d'éther ; dans les déjections humaines par Brieger.

FORMATION. — PRÉPARATION.

L'acide isobutyrique prend naissance :

1° Lorsqu'on traite le cyanure isopropylique par la potasse caustique (M.) ;

2° En petite quantité dans l'oxydation de l'alcool butylique tertiaire ;

3° En faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'éther acétique iodé (Frankland et Duppa) ;

4° En chauffant pendant très longtemps et à plusieurs reprises une solution aqueuse de butyrate de chaux normal.

Pour le préparer, on ajoute à 300 grammes d'alcool isobutyrique 540 grammes d'acide sulfurique, étendu de 1500 à 1600 grammes d'eau et refroidi ; on projette ensuite, par petites quantités à la fois et en agitant constamment, 400 grammes de bichromate de potassium pulvérisé. Il est bon de maintenir le mélange dans l'eau froide. Après une demi-heure de repos, il surnage une couche éthérée d'isobutyrate butyrique qu'on sépare et qu'on fait tomber goutte à goutte dans une cornue tubulée contenant de la potasse caustique, additionnée de 9 à 10 pour 100 de son poids d'eau. En chauffant modérément, la saponification de l'éther s'effectue régulièrement, en donnant, d'une part, de l'alcool isobutyrique régénéré, qui peut servir pour une autre opération ; d'autre part, un isobutyrate de potassium. Ce sel, desséché et fondu, puis additionné de 8 à 10 parties d'eau, est décomposé par l'acide sulfurique ordinaire, en évitant une trop forte élévation de température ; on sépare l'acide par distillation et on le purifie par des distillations fractionnaires, de manière à recueillir finalement ce qui passe à 155°,5 (Isidore Pierre et Puchot).

PROPRIÉTÉS.

L'acide isobutyrique est un liquide incolore, dont l'odeur est moins désagréable que celle de l'acide normal (P. et P.). Il bout à 153°,8 (Brühl). Kahlbaum a donné les chiffres suivants :

Ébullition.	Pression.
57°,5	11mm,36
69°,2	18mm,14
78°,8	39mm,36
85°	61mm,4
152°	760mm

Zander indique 154°-154°,2 pour le point d'ébullition.
Il a pour densité, suivant Linnemann :

A 0°	0,9697
A 20°	0,9503
A 50°	0,9208
A 100°	0,8965

Isidore Pierre et Puchot ont trouvé les valeurs suivantes :

A 0°	0,9697
A 52°,6	0,916
A 99°,8	0,8665
A 139°,8	0,822

Ces données, par interpolation, conduisent au tableau suivant :

Températures.	Densités.	Volumes.	
		$V. = 1$	$V_{155,5.} = 1$
0°	0,969	1,000	0,831
10°	0,959	1,010	0,839
20°	0,949	1,021	0,848
30°	0,939	1,032	0,857
40°	0,929	1,0435	0,866
50°	0,9185	1,055	0,876
60°	0,908	1,067	0,886
70°	0,898	1,0795	0,896
80°	0,887	1,092	0,9075
90°	0,877	1,105	0,919
100°	0,866	1,119	0,930
110°	0,855	1,133	0,942
120°	0,844	1,148	0,954
130°	0,833	1,163	0,966
140°	0,822	1,179	0,979
150°	0,811	1,195	0,993
155°,5	0,805	1,204	1, »

L'acide isobutyrique est soluble dans 5 parties d'eau à 20 degrés, tandis que son isomère est soluble en toutes proportions dans l'eau.

Il est à peine attaqué par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Chauffé vers 150 degrés, en tubes scellés, avec de l'acide chromique, il se dédouble en acide carbonique et en acétone (Popoff) :

$$C^8H^8O^4 + 2O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^6O^2.$$

Attaqué par le permanganate de potassium, en solution alcaline, il donne de l'acide α-oxyisobutyrique. Par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique, on observe la formation d'une petite quantité de *dinitro-isopropane*.

Soumis à l'action du chlore en excès, à une température de 220-240 degrés, il se transforme en propane perchloré, bouillant à 268-270 degrés; il se fait en même temps un peu de perchloréthane et de perchlorométhane (Krafft).

Il diffère de l'acide normal par son point d'ébullition, situé à 6 degrés environ plus bas, mais surtout par le sel de calcium.

Tandis que le butyrate de calcium normal est plus soluble à froid qu'à chaud, et que sa solution saturée à froid se trouble à 100 degrés, l'isobutyrate de calcium, plus soluble à froid, cristallise au contraire par refroidissement de sa solution faite à chaud. En outre, le sel normal ne retient que 1 équivalent d'eau, tandis que l'isobutyrate cristallise avec 5 équivalents d'eau.

SELS.

Les isobutyrates sont plus solubles dans l'eau que les sels normaux.

L'*isobutyrate de magnésium* est anhydre à 100 degrés (Markownikow).

L'*isobutyrate de calcium*,

$$C^8H^7CaO^4 + 5Aq.,$$

cristallise en prismes monocliniques. 100 parties d'eau à 18 degrés dissolvent 36 parties de sel hydraté (Grunzweig).

A la distillation sèche, il fournit principalement :

1° De l'*aldéhyde isobutylique*, $C^8H^8O^2$, qui passe à la distillation de 55 à 70 degrés;

2° Un corps identique de *méthylpseudokétone* de Boutlerow, $C^{12}H^{12}O^2$, bouillant à 105-106 degrés;

3° De l'*acétone diisopropylique*, $C^{14}H^{14}O^2$, qui distille à 150-155 degrés.

Il passe, en outre, à la distillation, de l'eau, de l'acide isobutyrique et une petite quantité d'un corps dont l'analyse conduit à la formule $C^{14}H^{13}O^2$ (Barbaglia et Gucci).

L'*isobutyrate de baryum*, qui retient 1/2 équivalent d'eau, d'après Fitz, cristallise en prismes monocliniques. Il est anhydre, d'après I. Pierre et Puchot.

Fitz a préparé un composé formé d'*isobutyrate* et d'*acétate de baryum*, ayant pour formule :

$$C^8H^7BaO^4 + C^4H^3BaO^4 + Aq.$$

L'*isobutyrate de strontium*,

$$C^8H^7StO^4 + 5Aq.,$$

est plus soluble dans l'eau que le précédent : 100 parties d eau en prennent 44,1 parties, à la température de 17 degrés (G.).

Le *sel de zinc*,

$$C^8H^7ZnO^4 + Aq.,$$

ne peut être obtenu cristallisé qu'en présence d'acide libre. Il cristallise en prismes clinorhombiques. 100 parties d'eau à 19°,5 dissolvent 17,3 parties de sel hydraté. Sa solution aqueuse dépose à 100 degrés un sel basique.

L'isobutyrate d'argent,

$$C^8H^7AgO^4,$$

se prépare en traitant une solution de butyrate de baryum par l'azotate d'argent, en ayant soin, pour la commodité des lavages, de laisser prédominer légèrement le sel de baryum. On filtre rapidement, on lave le dépôt et on le dessèche dans l'obscurité.

Il est en petits cristaux transparents, lamelleux, anhydres, qui prennent sur l'eau un mouvement giratoire très marqué. 100 parties d'eau à 16 degrés ne dissolvent que 0,928 de ce sel.

ANHYDRIDES BUTYRIQUES.

1° *Anhydride butyrique normal.*

Équiv..... $C^{16}H^{14}O^6 = C^8H^6O^2(C^8H^8O^4)$.
Atom..... $C^8H^{14}O^3 = (C^4H^7O)^2O$.

Syn. — *Acide butyrique anhydre. — Butyrate de butyryle. — Butyrate butyrique.*

On fait tomber goutte à goutte 2 parties d'oxychlorure de phosphore sur 4 parties de butyrate de sodium desséché, le tout placé dans une cornue.

Lorsque la réaction est terminée, on distille et l'on fait passer une seconde fois le produit obtenu sur du butyrate de sodium, pour détruire le chlorure butyrique qui n'aurait pas été transformé ; on rectifie, de manière à recueillir ce qui passe à 190 degrés. Les portions qui passent au-dessous de cette température renferment une certaine quantité d'acide butyrique hydraté, dont la présence est difficile à éviter, le butyrate sodique étant un sel déliquescent.

On peut aussi préparer l'anhydride butyrique normal en mélangeant dans une cornue 5 parties de chlorure de benzoyle et 8 parties de butyrate de sodium sec ; en chauffant, l'anhydride passe à la distillation. On le purifie en le rectifiant d'abord sur du butyrate de soude, puis seul (Gerhardt).

L'anhydride butyrique normal est un liquide incolore, très mobile, très réfringent, d'une odeur vive, agréable, rappelant celle de l'éther butyrique. Sa densité à 12°,5 est égale à 0,978 (Gerhardt). Il bout vers 190 degrés (G.), à 192-193 degrés (Linnemann).

Il s'hydrate peu à peu à l'air humide pour reproduire son générateur. Lorsqu'on le verse dans l'eau, il reste à la surface sous forme d'une huile incolore, qui entre peu à peu en dissolution.

Il s'échauffe au contact de l'aniline pour engendrer du butyralinide (phénylbutyramide).

Suivant Brodie, lorsqu'on mélange dans un mortier des quantités équivalentes d'hydrate de peroxyde de baryum et d'anhydride butylique, il se fait du *peroxyde de butyryle*, qu'on sépare au moyen de l'éther :

$$2\,C^8H^6O^2(C^8H^8O^4) + 2\,BaO^2 = 2\,C^8H^7BaO^4 + C^{16}H^{14}O^8.$$

En atomes :

$$\underbrace{2(C^4H^7O)^2O}_{\text{Anhydride.}} + BaO^2 = \underbrace{2(C^4H^7O^2)Ba}_{\text{Butyrate.}} + \underbrace{(C^4H^7O)^2O^2}_{\text{Peroxyde.}}.$$

Le peroxyde de butyryle est un liquide oléagineux, dense, plus stable que le peroxyde d'acétyle, mais qui détone légèrement à chaud.

Attaqué par l'amalgame de sodium, en présence de l'acide butyrique, l'anhydride fournit environ 8 pour 100 de son poids d'alcool butylique. On obtient un meilleur rendement en opérant sur un mélange de chlorure et d'acide butyrique, ce qui revient à réduire l'anhydride naissant par l'hydrogène (Linnemann).

Traité par l'anhydride hypochloreux, l'anhydride butyrique fournit l'anhydride hypochlorobutyrique, $C^8H^7ClO^4$ (*butyrate de chlore* de Schützenberger):

$$C^8H^8O^4 + ClHO^2 = H^2O^2 + C^8H^7ClO^4.$$

2° *Anhydride isobutyrique.*

On prépare d'abord le chlorure isobutyrique en faisant réagir 600 grammes d'acide isobutyrique sur 350 grammes de protochlorure de phosphore; on fait ensuite bouillir ce chlorure au réfrigérant ascendant pendant douze heures avec 400 grammes d'acide isobutyrique. On sépare par distillation fractionnée l'anhydride formé.

Liquide bouillant à 181°,5, sous la pression de 0m,734; son poids spécifique à 16 degrés est égal à 0,9574 (1).

(1) Tænnies et Staub, *Berichte der Deuts. Chem. Gesells.*, t. XVII, p. 850.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DES ACIDES BUTYRIQUES

I. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE BUTYRIQUE NORMAL.

ACIDES BUTYRIQUES CHLORÉS.

Acides monochlorobutyriques.

Équiv..... $C^8H^7ClO^4$.
Atom...... $C^4H^7ClO^2$.

1° L'*acide* α, en atomes,

$$C^4H^7ClO^2 = CH^3.CH^2.CHCl.CO^2H,$$

a été préparé par Markownikow en faisant réagir l'eau sur le chlorure $C^8H^6Cl^2O^2$; liquide bouillant à 129-332 degrés, qu'on obtient en chlorurant en présence de l'iode le chlorure de butyryle.

Liquide épais, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

2° L'*acide* β, en atomes,

$$CH^3.CHCl.CH^2,CO^2H,$$

se forme lorsqu'on oxyde l'aldéhyde correspondant par l'acide azotique d'une densité de 1,4; ou encore en chauffant pendant deux heures le cyanure d'allyle, $C^6H^5C^2Az$, avec de l'acide chlorhydrique fumant, à une température de 50-60 degrés. Pinner l'a obtenu en traitant par l'eau le chlorhydrate d'éther β-chlorobutyrimidique. On obtient ce dernier en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange équimoléculaire d'alcool et de cyanure d'allyle :

$$C^8H^7Az + C^4H^6O^2 + 2\,HCl = C^4H^4(C^8H^6AzClO^2).HCl.$$
$$C^4H^4(C^8H^6AzClO^2) + H^2O^2 = C^4H^4(C^8H^7ClO^4) + AzH^4Cl.$$

Le chlorobutyrate d'éthyle bout à 164-166 degrés ; par l'action de la potasse alcoolique, il donne du crotonate acide de potassium.

Suivant Markownikow, le chlore réagit difficilement sur l'acide butyrique, même bouillant ; mais la substitution s'effectue aisément èn présence de l'iode. A la distillation fractionnée, on sépare un liquide bouillant à 200-210 degrés, qui dépose par le refroidissement des cristaux monosubstitués, sans doute

l'a cide β. Après cristallisation dans l'eau, ces cristaux fondent à 98-99 degrés et ne se solidifient qu'à 93; ils se subliment déjà vers 80 degrés.

L'*acide* γ, en atomes,

$$CH^2Cl.CH^2.CH^2,CO^2H,$$

a été préparé par Henry, en partant du chlorobromure de triméthylène, C^6H^6ClBr; en atomes,

$$CH^2Cl.CH^2.CH^2Br.$$

En faisant réagir sur ce corps, en solutions alcooliques, le cyanure de potassium, on obtient le nitrile γ-chlorobutyrique. $C^6H^6Cl.C^2Az$, que l'acide chlorhydrique dissout et transforme par hydradation en acide γ-chlorobutyrique:

$$C^8H^6ClAz + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^7ClO^4.$$

L'acide γ-chlorobutyrique est un liquide visqueux, incolore, facilement solidifiable; il possède une odeur butyrique, une saveur brûlante. Il fond à 10°-10°,5; sa densité à 10 degrés est égale à 1,2498. Il est légèrement irritant, peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 180 degrés, il dégage de l'acide chlorhydrique; à 200 degrés, il laisse passer le *lactone butyrique*, $C^8H^6O^4$, corps bouillant à 200-201 degrés, ayant pour densité 1,1295 à 10 degrés. La réaction est remarquablement nette.

Le nitrile γ-chlorobutyrique, soumis à l'action du gaz chlorhydrique en solution alcoolique, fournit les éthers γ-chlorobutyriques.

L'*éther méthylique* γ,

$$C^2H^2(C^8H^7ClO^4),$$

bout à 173-174 degrés; sa densité à 10 degrés est égale à 1,1894.

L'*éther éthylique* γ bout à 183-184 degrés. D = 1,1221.

Ces deux éthers ont une odeur de menthe et une saveur poivrée. Ils sont insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on traite l'acide γ-chlorobutyrique par le trichlorure de phosphore, on obtient le *chlorure de chlorobutyryle*, $C^8H^6Cl^2O^2$, corps liquide, incolore, d'une odeur désagréable, bouillant à 173-184 degrés, ayant pour densité 1,2679 à 10 degrés. Il fournit l'amide correspondant, composé peu soluble dans l'eau, fusible à 88-90 degrés, non distillable (Henry).

Acide dichlorobutyrique.

Équiv..... $C^8H^6Cl^2O^4$.
Atom...... $C^4H^6Cl^2O^2$.

Il a été préparé en 1844 par Gélis, en faisant passer au soleil un courant de chlore sec dans de l'acide butyrique; si le soleil est ardent, le gaz est absorbé en totalité, le liquide se colore en jaune verdâtre, en répandant d'abondantes vape urs d'acide chlorhydrique. L'absorption du chlore devient de plus en

plus difficile ; on porte la température à 80-100 degrés, on chasse l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique, on lave le résidu à l'eau et on le dessèche.

Ainsi préparé, l'acide dichlorobutyrique est un liquide incolore, peu fluide, doué d'une odeur butyrique ; il est insoluble dans l'eau, plus dense qu'elle, soluble en toutes proportions dans l'alcool. Les alcalis et l'ammoniaque donnent avec lui des sels très solubles.

Soumis à l'action de la chaleur, il passe presque complètement à la distillation; toutefois une certaine quantité se détruit avec formation d'acide chlorhydrique. Il brûle avec une flamme verte, en répandant des vapeurs chlorhydriques.

Dissous dans l'alcool et traité à une douce chaleur par l'acide sulfurique, il se transforme en éther butyrique chloré :

$$C^4H^4(C^8H^6Cl^2O^4),$$

liquide d'une odeur éthérée, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Acides trichlorobutyriques.

Équiv..... $C^8H^5Cl^3O^4$.
Atom...... $C^4H^5Cl^3O^2$.

1° *Acide* $\alpha_2\beta$; en atomes :

$$CH^3.CHCl.CCl^2.CO^2H.$$

Obtenu par Kræmer et Pinner en mettant le butylchloral en contact pendant vingt-quatre heures avec 2 parties d'acide azotique fumant. On distille ensuite pour recueillir ce qui passe entre 234 et 238 degrés. Le produit huileux recueilli ne tarde pas à se prendre en masse.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 60 degrés (Kahlbaum), bouillant à 236-238 degrés (Judson). Il est soluble dans 25 parties d'eau. Il forme avec les sels des combinaisons peu stables.

Le *sel d'argent* se dédouble à l'ébullition en chlorure d'argent, chlorure de propylène, bouillant à 78 degrés, et en acide carbonique :

$$C^8H^4Cl^3AgO^4 = AgCl + C^2O^4 + C^6H^4Cl^2.$$

En présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide α-chlorocrotonique, $C^8H^5ClO^4$.

Le *sel d'ammonium* cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le *sel de potassium* se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de potassium, en évitant toute élévation de température. Il cristallise en prismes microscopiques, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de plomb*, qui cristallise avec 1 molécule d'eau, est un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient en neutralisant une solution éthérée de l'acide avec du carbonate de plomb. En s'évaporant, l'éther l'abandonne en cristaux aiguillés (Judson).

Lorsqu'on fait réagir pendant plusieurs jours, à une température de 120 degrés, le perchlorure de phosphore sur l'acide trichlorobutyrique, on obtient finalement, après plusieurs distillations fractionnées, le *chlorure de trichlorobutyryle*, $C^8H^4Cl^3O^2.Cl$, liquide incolore, bouillant à 162-166 degrés (J.). L'eau le décompose lentement; l'alcool le transforme en éther trichlorobutyrique, $C^4H^4(C^8H^5Cl^3O^4)$, bouillant à 212 degrés.

2° *Acide* $\alpha_2\gamma$; en atomes :

$$CH^2Cl.CH^2.CCl^2.CO^2H.$$

Il a été obtenu par Natterer en fixant à froid 1 molécule de gaz chlorhydrique sur l'aldéhyde α-γ-dichlorocrotonique, ce qui fournit un aldéhyde trichlorobutyrique, qu'on oxyde à froid par de l'acide nitrique :

$$C^8H^4Cl^2O^2 + HCl = C^8H^5Cl^3O^2.$$
$$C^8H^5ClO^2 + O^2 = C^8H^5Cl^3O^4.$$

Il est en aiguilles fusibles à 73-75 degrés, solubles dans 20 parties d'eau; chauffé par petites portions et avec précaution, il peut distiller sans décomposition; distillé brusquement, il dégage d'abondantes vapeurs chlorhydriques; il peut également dégager, avec facilité, le tiers du chlore qu'il renferme sous l'influence des alcalis, ou même simplement lorsqu'on l'agite avec de l'eau et de la limaille de zinc.

Acide tétrachlorobutyrique.

Équiv..... $C^8H^4Cl^4O^4$.
Atom ..... $C^4H^4Cl^4O^2$.

Lorsqu'on prolonge pendant longtemps l'action du chlore sur l'acide butyrique, en opérant au soleil et pendant les chaleur de l'été, il se dépose au sein du liquide un corps blanc, solide, qui finit par solidifier la masse. Celle-ci est fortement comprimée dans du papier Joseph et le résidu est cristallisé dans l'éther. C'est l'acide tétrachloré (Pelouze et Gelis).

Il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 140 degrés et distille à une température plus élevée.

Dissous à froid dans l'alcool, en présence de l'acide sulfurique, il se transforme en un éther à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur agréable. Il brûle avec une flamme verte, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Le *sel de potassium* est soluble; le *sel argentique* est incolore, peu soluble.

ACIDES BROMOBUTYRIQUES.

Acides monobromobutyriques.

Équiv...... $C^8H^7BrO^4$.
Atom...... $C^4H^7BrO^2$.

1° *Acide* α; en atomes :

$$C^4H^7BrO^2 = CH^3.CH^2.CH^3Br.CO^2H.$$

Il a été préparé par Borodin en attaquant par le brome le butyrate d'argent. Il prend encore naissance, avec un peu d'acide β, dans la combinaison de l'acide bromhydrique avec l'acide crotonique :

$$C^8H^6O^4 + BrH = C^8H^7BrO^4.$$

Pour le préparer, on chauffe à 100 degrés, en tubes scellés, 1 molécule d'acide avec 2 molécules de brome ; on laisse échapper de temps en temps l'acide bromhydrique, sans chauffer trop, pour éviter la production d'un dérivé dibromé. On fait passer à 100 degrés, dans le liquide, un courant d'acide carbonique ; on lave le résidu à l'eau froide. Le produit renferme un peu d'acide β.

L'*acide* α est un liquide huileux, bouillant vers 212-217 degrés, en se décomposant partiellement, et vers 110 degrés sous la pression de 3 millimètres.

La densité à 15 degrés est égale à 1,54; il est soluble dans 15 parties d'eau (Schneider). Il forme avec les bases des sels difficilement cristallisables.

Le *sel plombique*,

$$C^8H^6BrPbO^4,$$

est sous forme d'une masse emplastique, assez soluble dans l'alcool.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^8H^7BrO^4),$$

se prépare en chauffant à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant sept à huit heures, 4 parties d'alcool méthylique pur avec 4 à 5 parties d'acide monobromé ; on précipite par l'eau, on lave avec une solution alcaline faible et l'on rectifie de manière à recueillir ce qui passe de 165 à 172 degrés.

C'est un liquide lourd, possédant une odeur agréable, mais dont les vapeurs irritent les yeux. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther (Duvillier).

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^8H^7BrO^4)$, bout à 178 degrés (Turpolew) ; sa densité à 12 degrés est égale à 1,345 (Cahours). Les alcalis le dédoublent en bromure alcalin, alcool et acide crotonique.

2° *Acide bromobutyrique* β; en atomes:

$CH^2.CHBr.CH^2.CO^2H.$

Il prend naissance en petite quantité, à côté de l'acide α, lorsqu'on attaque l'acide crotonique par l'acide bromhydrique concentré (Hemilian).

3° *Acide γ-bromobutyrique;* en atomes :

$CH^2Br.CH^2.CH^2.CO^2H.$

On le prépare en faisant passer un courant d'acide bromhydrique dans le lactone butyrique dérivé de l'acide γ-chlorobutyrique:

$$C^8H^6O^4 + BrH = C^8H^6BrO^4.$$

On opère en solution aqueuse; après quelques heures, on chauffe à 100 degrés, en tubes scellés.

L'acide γ est assez soluble dans l'eau. Il fond à 32-33 degrés (Henry).

L'*éther méthylique* γ bout à 186-187 degrés. D = 1,45.

L'*éther éthylique* γ bout à 196-197 degrés. D = 1,363.

Acides dibromobutyriques.

Équiv..... $C^8H^6Br^2O^4$.
Atom ..... $C^4H^6Br^2O^2$.

1° *Acide* α_2 (?) ; en atomes :

$CH^3.CH^2.CBr^2.CO^2H.$

Il a été préparé en 1861 par Schneider, puis par Friedel et Machuca, en attaquant l'acide monobromé-α par le brome, à une température de 150 degrés; en fractionnant dans le vide, on obtient facilement un liquide huileux, bouillant vers 140 degrés, sous la pression de 3 millimètres (F. et M.). Il est soluble dans 30-31 parties d'eau, la densité est de 1,96 (S.). Chauffé avec de l'eau à 120 degrés, il se dédouble en acide bromhydrique et en acide α bromocrotonique; même décomposition avec l'eau de baryte ou par digestion en présence du carbonate d'argent (Erlenmeyer).

2° *Acide* α-β; en atomes:

$CH^3.CHBr.CHBr.CO^2H.$

Il a été préparé par Körner, par Michael et Norton, en faisant réagir le brome sur l'acide crotonique. Il se forme encore dans les mêmes conditions avec l'acide isocrotonique (Kolbe).

Il cristallise dans l'éther en longues aiguilles, dans le sulfure de carbone en prismes monocliniques (Hanshofer); il fond à 87 degrés (M. et N.).

Bouilli dans l'eau, il se dédouble en acide bromhydrique, β-bromocrotonique et bromo-β-oxybutyrique; avec une lessive de soude étendue, on obtient de l'acide carbonique, du bromure de sodium, du β-bromopropylène, de l'acide β-bromocrotonique et de l'acide bromoxybutyrique; la lessive est-elle plus concentrée, la molécule se scinde complètement en acides bromhydrique et β-bromocrotonique (Kolbe).

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Traité par la potasse alcoolique, il se transforme en acide β-bromocrotonique, accompagné d'acide α-bromocrotonique. Chauffé avec un soluté d'iodure de potassium, il y a réduction, dépôt d'iode et formation d'acide crotonique (Müller et Erlenmeyer).

Acides tribromobutyrigues.

Équiv..... $C^8H^5Br^3O^4$.
Atom..... $C^4H^5Br^3O^2$.

On en connaît deux qui ont été signalés par Michael et Norton; le premier qui a peut-être pour formule atomique :

$$CH^3.CHBr.CBr^2.CO^2H,$$

a été préparé au moyen du brome et de l'acide α-bromocrotonique, en présence du sulfure de carbone.

Cristaux fusibles à 111 degrés, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le second, qui paraît avoir pour formule atomique :

$$CH^3.CBr^2.CHBr.CO^2H,$$

et qui résulte de l'action du brome sur l'acide β-bromocrotonique, cristallise dans l'alcool et dans la benzine en prismes rhombiques, fusibles à 114 degrés, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Acide tétrabromobutyrique.

Équiv..... $C^8H^4Br^4O^4$.
Atom..... $C^4H^4Br^4O^2$.

Suivant Limpricht, lorsqu'on traite l'acide pyromucique par un excès de brome, en vase ouvert, on obtient de l'*acide mucobromique*, $C^8H^2Br^2O^8$; ce dernier, chauffé en vase clos à 110-130 degrés, avec 6 molécules de brome, fournit une réaction complexe: il y a dégagement d'acide carbonique, production d'acides tétrabromobutyrique et dibromofumarique, d'hydrure d'éthyle

penta et hexabromé. La solution aqueuse séparée de l'huile insoluble donne des lamelles peu solubles, puis des cristaux mamelonnés.

Les lamelles, après cristallisation dans l'eau chaude, se transforment en belles tables clinorhombiques, fusibles à 115 degrés, possédant la composition d'un acide tétrabromobutyrique. Le nitrate d'argent précipite immédiatement du bromure d'argent d'une solution ammoniacale de l'acide.

Acide chlorodibromobutyrique.

Équiv..... $C^8H^5ClBr^2O^4$.
Atom ..... $C^4H^5ClBr^2O^2 = CH^3.CHBr.CClBr.CO^2H$.

Il a été préparé par Sarnow en faisant réagir 1 molécule de brome sur l'acide α-chlorocrotonique :

$$C^8H^6ClO^4 + Br^2 = C^8H^5ClBr^2O^4.$$

Il se sépare un liquide huileux, qui se concrète peu à peu et qu'on purifie dans l'alcool.

Il est peu soluble dans l'eau froide, décomposable par l'eau bouillante ; très soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation en prismes brillants, devenant ternes dans le vide, sans toutefois perdre de leur poids.

Il fond à 92 degrés ; il suffit de la présence d'une certaine quantité d'eau pour abaisser considérablement ce point de fusion. A la distillation, il se scinde en brome, acide α-chloro-α-crotonique, en un produit cristallisé, accompagné d'acide bromhydrique ; il reste dans la cornue un petit résidu charbonneux. L'acide monochlorocrotonique est égalemeut régénéré en présence du zinc et de l'acide chlorhydrique.

Les chlorodibromobutyrates sont solubles dans l'eau, excepté ceux d'argent, de plomb et de mercure au minimum. Tous sont décomposés par l'eau bouillante en bromure, acide carbonique et une huile insoluble dans l'eau, ayant l'odeur du phosgène, probablement du chlorobromure de propylène :

$$C^8H^5MClBr^2O^8 = 2C^2O^4 + MBr + C^4H^4BrCl.$$

Le *sel mercureux*, obtenu par double décomposition, est sous forme d'aiguilles incolores.

Le *sel de plomb*,

$$C^8H^4ClBr^2O^8.Pb + Aq.,$$

se précipite en aiguilles mamelonnées ; si les solutions sont étendues, il se dépose lentement en cristaux volumineux.

Le *sel d'argent*,

$$C^8H^4ClBr^2AgO^8,$$

est un précipité blanc, cristallin, assez stable après dessiccation (Sarnow).

Acide chlorotribromobutyrique.

Équiv..... $C^8H^4ClBr^3O^8$.
Atom...... $C^4H^4ClBr^3O^4$.

Dans la préparation du chloral crotonique au moyen du chlore et de l'aldéhyde éthylique, il passe vers 145-150 degrés une huile irritante, surtout formée d'aldéhyde monochlorocrotonique. Elle absorbe à froid une molécule de brome pour former l'aldéhyde chlorodibromobutyrique, $C^8H^5ClBr^2O^2$. Mais si le brome se fixe avec élévation de température, il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique et l'on obtient une huile épaisse qui se concrète en partie au contact de l'eau. La partie solide est de l'*hydrate de chlorobromal butyrique monobromé*, $C^8H^4ClBr^3O^2 + H^2O^2$, corps que l'acide azotique fumant transforme en acide chlorotribromobutyrique :

$$C^8H^4ClBr^3O^2 + O^2 = C^8H^4ClBr^3O^4.$$

Cet acide cristallise en petites lamelles, fusibles à 140 degrés (Pinner).

ACIDES IODOBUTYRIQUES.

Équiv..... $C^8H^7IO^4$.
Atom ..... $C^4H^7IO^2$.

1° *Acide α.*

($CH^3CH^2.CHI.CO^2H$).

On le prépare en chauffant à 100 degrés l'acide α-crotonique avec de l'acide iodhydrique fumant; la dissolution s'effectue immédiatement, et la solution, refroidie vers zéro, laisse déposer le produit d'addition constituant l'acide α. Il est accompagné d'une petite quantité de l'isomère β (Hemilian).

Il cristallise en prismes monocliniques (Haushoffer), fusibles à 100 degrés (Fittig).

L'*éther éthylique*, $(C^8H^7IO^4)C^4H^4$, a été obtenu en traitant l'acide α-bromobutyrique par l'alcool et l'iodure de potassium (Hell).

2° *Acide β.*

($CH^3.CHI.CH^2.CO^2H$).

Il se forme, en même temps que le précédent, dans la combinaison de l'acide α-crotonique avec l'acide iodhydrique.

Il est liquide à la température ordinaire, ce qui permet de l'isoler de son isomère (Fittig).

3° *Acide* γ.

$(CH^2I.CH^2.CH^2.CO^2H)$.

Il a été obtenu par Henry en faisant absorber de l'acide iodhydrique gazeux au lactone butyrique dérivé de l'acide γ-chlorobutyrique :

$$C^8H^6O^4 + HI = C^8H^7IO^4.$$

Il faut refroidir, car la réaction est énergique. Le liquide cristallise par le refroidissement.

L'acide γ-iodobutyrique est en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 40 degrés.

L'*éther méthylique*, $C^2H^2(C^8H^7IO^4)$, est doué d'une odeur agréable. Il bout à 198-200 degrés; la densité est égale à 1,666 (H.).

ACIDE THIOBUTYRIQUE.

Équiv..... $C^8H^8S^2O^2$.
Atom...... $C^4H^8SO = C^3H^7.COSH$.

Ce produit de substitution, dans lequel la moitié de l'oxygène de l'acide butyrique est remplacée par du soufre, a été préparé par Ulrich en attaquant l'acide butyrique par le pentachlorure de phosphore. La réaction s'effectue au dégagement de chaleur. Lorsqu'on distille le mélange après plusieurs heures, il passe un liquide coloré en rouge, dont on peut séparer, à la distillation fractionnée, un produit qui bout vers 130 degrés et qui possède la composition ci-dessus.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur très désagréable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le *thiobutyrate de plomb*,

$$C^8H^7PbS^2O^2,$$

qui se prépare avec l'acétate plombique, est sous forme d'un précipité blanc, volumineux, soluble dans une grande quantité d'eau, aisément décomposable avec formation de sulfure de plomb (Ulrich).

DÉRIVÉS NITROSÉS.

ACIDES NITROSOBUTYRIQUES

Équiv..... $C^8H^7AzO^6 = C^8H^7(AzO^2)O^4$.
Atom..... $C^4H^7AzO^3$.

1° *Acide* α.

$(CH^3.CH^2C[Az.OH].CO^2H)$.

A une solution alcoolique formée avec 50 grammes d'alcool et 1gr,2 de soude dissous dans 3 centilitres d'eau, on ajoute 5 grammes d'éthyl-acétate d'éthyle, puis 5 grammes de nitrite de sodium dissous dans 50 centilitres d'eau. On acidule avec l'acide nitrique, on alcalinise par la soude et l'on abandonne le tout pendant deux ou trois jours. On neutralise alors exactement par l'acide nitrique et l'on précipite par le nitrate d'argent. Lavé à l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique, ce précipité fournit l'acide α-nitrosobutyrique.

Il cristallise par évaporation de ses solutions en aiguilles soyeuses, fondant vers 151 degrés, en se décomposant. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Le *sel d'argent*,

$$C^8H^6Ag(AzO^2)O^4,$$

est amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique.

2° *Acide* β.

$(CH^3.C(Az.OH).CH^2.CO^2H)$.

L'éther éthylique de cet acide prend naissance lorsqu'on abandonne au repos une solution alcoolique d'éther acétoacétique avec une solution aqueuse d'hydroxylamine. On extrait le composé par l'éther ordinaire et on le décompose par la potasse aqueuse.

Cristaux fusibles à 140 degrés en se décomposant, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther (Westemberger).

L'*éther* $C^4H^4(C^8H^7[AzO^2]O^4)$ est sous forme d'un liquide huileux, non distillable (1).

(1) Westenberger, *Deut. Chem. Gesells.*, t. XVI, p. 2996.

Acide α-β-dinitrosobutyrique.

Équiv..... $C^8H^6(AzO^2)^2O^4$.
Atom ..... $C^4H^6(AzO)^2O^2 = CH^3.C(Az.OH).C(Az.OH).CO^2H$.

Lorsqu'on abandonne, en solution aqueuse ou alcoolique, l'isonitrosoacétate d'éthyle avec de l'hydroxylamine en excès ou du chlorhydrate d'hydroxylamine, l'éther enlève à la masse un mélange d'α-β-diisonitrosobutyrate d'éthyle et d'anhydride diisonitrosobutyrique; on fait digérer le résidu de l'évaporation avec du carbonate de baryum et beaucoup d'eau pour fixer l'anhydride, et l'éther nitrosé est séparé au moyen de l'éther ordinaire; on le décompose par une digestion pendant quarante-huit heures au moyen d'une lessive de soude.

Il est en cristaux blancs, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine solubles dans le chloforme, un peu mieux dans l'éther de pétrole.

Le *sel de baryum*,

$$2C^8H^5Ba(AzO^2)^2O^4 + 5Aq.,$$

est une masse blanche, amorphe, qui brunit vers 114 degrés et se décompose à 178 degrés, en devenant incandescente.

Le *sel d'argent*, qu'on prépare en précipitant une solution du sel précédent par le nitrate d'argent, est une poudre blanche, amorphe, détonant par la chaleur. Il est insoluble dans l'eau froide et se décompose dans l'eau bouillante. Mis en suspension dans l'éther et traité par l'iodure d'éthyle, il fournit l'éther α-β-dinitrosé, corps qui cristallise dans l'éther en aiguilles rayonnées, incolores, devenant rouges à 115 degrés et se décomposant à 140 degrés, avec dégagement gazeux. Cet éther est soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides; il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; il cristallise par le refroidissement sous forme de lamelles.

L'*anhydride* $C^{16}H^{14}Az^4O^{14}$ cristallise en lamelles très solubles dans l'eau et dans l'éther; sa réaction est acide. Il rougit vers 115 degrés et fond à 132-133 degrés en se décomposant (Ceresole et Köckert).

Le *sel de baryum* est une masse rouge, amorphe, contenant de l'eau de cristallisation. Il se décompose à 80 degrés et fait explosion lorsqu'on le chauffe brusquement.

Le *sel d'argent* est un précipité rouge-brun, amorphe, insoluble dans l'eau froide et détonant sous l'action de la chaleur.

Ceresole et Köckert considèrent cet anhydride comme formé par la combinaison de 2 molécules d'acide diisonitrosobutyrique, avec perte de 1 molécule d'eau

DÉRIVÉS SULFONÉS.

Équiv..... $C^8H^8O^4S^2O^6$.
Atom..... $C^4H^8O^2SO^3$.

1° *Acide α-sulfobutyrique.*

$(CH^3.CH^2.CH(SO^3H).CO^2H)$.

Il a été obtenu par Hemilian en partant de l'éther α-bromobutyrique, et en suivant la méthode de Strecker, c'est-à-dire en traitant le dérivé monobromé par le sulfite d'ammonium, conformément à la réaction générale :

$$RBr + S^2(AzH^4)^2O^6 = AzH^4Cl + R.AzH^4.S^2O^6.$$

On arrive au même résultat en attaquant directement l'acide butyrique par l'acide chlorosulfurique S^2HClO^6, ou encore en chauffant à 130 degrés, en tubes scellés, l'acide crotonique avec du sulfite d'ammonium ou de potassium (Beilstein et Wiegand).

L'acide α-sulfobutyrique est sous forme d'un liquide sirupeux, incristallisable. Ses sels, sauf celui de calcium, sont insolubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* cristallise en tables rhombiques, volumineuses. Il a pour formule :

$$C^8H^6Ba^2O^8.S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

L'alcool le précipite de ses solutions aqueuses (B. et W.). Il en est de même du *sel plombique*, $C^8H^6Pb^2O^4S^2O^6$.

Le *sel d'argent* est en cristaux aiguillés.

2° *Acide β-sulfobutyrique.*

$(CH^3.CH[SO^3H].CH^2.CO^2H)$.

Il a été obtenu par Hemilian au moyen de l'éther β-chlorobutyrique bouillant à 150-160 degrés. Cet éther lui-même se prépare en transformant l'acide éthyldiacétique de Geuther en acide oxybutyrique par l'amalgame de sodium, puis en traitant le sel sodique de ce dernier par le perchlorure de phosphore, ce qui fournit le chlorure de chlorobutyryle, facile à transformer en éther.

L'acide β-sulfobutyrique se présente sous forme d'une masse gélatineuse, hygroscopique.

Les *sels de baryum*, de *calcium* et de *plomb* sont incristallisables. Ils sont précités en flocons par l'addition d'alcool à leur solution aqueuse.

II. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE ISOBUTYRIQUE.

ACIDES ISOBUTYRIQUES CHLORÉS.

Acide α-chlorisobutyrique.

Équiv..... $C^8H^7ClO^4$.
Atom ..... $C^4H^7ClO^2 = (CH^3)^2.CCl.CO^2H$.

L'*isobutylène*, C^8H^8, en atomes :

$$C^4H^8 = \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} : C : CH^2,$$

se combine aisément à l'acide hypochloreux, $ClHO^2$, pour former une monochlorhydrine liquide $C^8H^9ClO^2$, que l'acide azotique transforme en acide chlorobutyrique :

$$C^8H^9ClO^2 + 2O^2 = H^2O^2 + C^8H^7ClO^4,$$

liquide épais, bouillant sous la pression ordinaire vers 190 degrés, en se décomposant partiellement.

Balbiano paraît avoir obtenu le même dérivé chloré en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide isobutyrique, chauffé à 90-95 degrés.

Il se décompose par les alcalis en acide chlorhydrique et acide oxyisobutyrique, accompagnés d'un peu d'acides méthylacrylique et dibutyllactique (B.).

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^8H^7ClO^4),$$

bout à 148°,9-149 degrés (corr.), sous la pression de $0^m,749$; sa densité à zéro est égale à 1,062.

Le *trichlorure de l'acide chlorisobutyrique*, $C^8H^6Cl^3$, en atomes :

$$C^4H^6Cl^3 = (CH^3)^2.CCl.CCl^3,$$

a été obtenu par Dürr et Willgerodt en faisant réagir au bain-marie le pentachlorure de phosphore sur l'acétone-chloroforme solide ; il est accompagné dans cette réaction d'éther acétone-chloroforme ; en ajoutant de l'eau au produit de la réaction, il se sépare un liquide huileux, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on soumet à la distillation fractionnée ; la portion qui passe jusqu'à 160 degrés est l'éther acétone, tandis que le chlorure distille à 160-170 degrés.

Le trichlorure chlorisobutyrique, purifié par cristallisation dans l'éther et par sublimation, est un corps solide, d'une odeur forte, fusible, distillant au voisinage de 167 degrés et passant aisément à la distillation, sans altération, avec la vapeur d'eau.

Acide trichloro-isobutyrique.

Équiv..... $C^8H^5Cl^3O^4$.
Atom ..... $C^4H^5ClO^2 = CH^3.CCl.CHCl^2.CO^2H$(?).

En faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse de citraconate de sodium, d'une densité de 1,26, il se précipite de l'acide butyrique trichloré ; on en obtient encore un peu en chauffant dans une cornue la solution aqueuse à 100 degrés. On lave le produit à l'eau, on le sature par la soude et l'on agite avec de l'éther pour enlever une huile très chlorée. On acidifie alors par l'acide chlorhydrique et l'on enlève par l'éther le dérivé trichloré :

$$C^{10}H^4Na^2O^{10} + Cl^2 = C^{10}H^4Cl^2O^{10}Na^2.$$
$$C^{10}H^4Cl^2NaO^{10} = NaCl + C^2O^4 + C^8H^4NaClO^4.$$
$$C^8H^4NaClO^4 + Cl^2 = C^8H^4NaCl^3O^4.$$

Il cristallise en prismes fusibles à 50 degrés, sublimables, décomposables en partie à la distillation (Gottlieb).

Avec la limaille de zinc et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide chlorométhacrylique.

Ses sels sont peu stables. Chauffés à 100 degrés, avec un excès de base, ils se dédoublent en chlorure et dichlorocrotonates métalliques :

$$C^8H^4ClKO^4 + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^8H^3KCl^2O^4.$$

Le *trichlorobutyrate d'ammonium*,

$$C^8H^4(AzH^4)Cl^3O^4,$$

se prépare en sursaturant avec précaution l'acide pur par l'ammoniaque et en concentrant la solution à une température de 12-15 degrés.

Séché dans le vide, il se présente sous forme de petits cristaux anhydres, assez bien formés.

Le *sel de potassium*,

$$C^8H^4KCl^3O^4,$$

est également anhydre. On sature l'acide par petites portions, avec du carbonate de potassium ; il se forme un magma cristallin qu'on sursature légèrement avec le sel potassique ; on concentre à basse température et l'on reprend par l'alcool. Soumise à l'évaporation lente, la solution alcoolique laisse déposer de grands cristaux, qu'on dessèche sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*,

$$C^8H^4BaCl^3O^4,$$

se prépare en saturant un soluté concentré de l'acide avec le carbonate de baryum, à la température ordinaire. Il se dépose de petits cristaux par con-

centration; mais bientôt la masse s'épaissit et se dessèche en une masse gommeuse, cassante.

Le *sel de plomb*,

$$C^8H^4PbCl^3O^4,$$

s'obtient en saturant l'acide au moyen du carbonate de plomb. A l'évaporation spontanée, le liquide filtré laisse déposer de fines aiguilles soyeuses, groupées en géodes (Gottlieb).

ACIDES ISOBUTYRIQUES MONOBROMÉS.

Équiv..... $C^8H^7BrO^4$.
Atom..... $C^4H^7BrO^2$.

1° *Acide α.*

$$[(CH^3)^2.CBr.CO^2H].$$

Il a été préparé, par Markownikow, en chauffant à 140 degrés l'acide isobutyrique avec du brome ; après la réaction, le liquide se fond en une masse cristalline, qu'on débarrasse du brome et de l'acide bromhydrique libre par un courant d'acide carbonique sec.

Il cristallise dans l'éther en grandes tables incolores, fondant à 48 degrés et se solidifiant à 47°,5 ; il distille à 198-200 degrés.

Sa densité à 60 degrés est égale à 1,5225 ; à 100 degrés, elle est de 1,5, par rapport à l'eau à la même température.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone ; il fond dans l'eau, sans doute en s'hydratant. Séché dans le vide, il cristallise de nouveau avec ses caractères primitifs.

L'eau bouillante le dédouble en acide bromhydrique et acide oxyisobutyrique :

$$C^8H^7BrO^4 + H^2O^2 = HBr + C^8H^8O^6.$$

Une solution aqueuse de nitrate d'argent produit à froid une réaction analogue.

Lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique, on obtient le *bromisobutyrate d'éthyle :*

$$C^4H^4(C^8H^7BrO^4),$$

liquide bouillant à 160 degrés (162°,7 corr.), sous la pression de 0m,746 (Hell et Waldbauer), à 163°,6 sous la pression de 0m,7619.

Une solution alcoolique d'acide bromisobutyrique est-elle additionnée de potasse alcoolique, il se précipite du bromure de potassium et l'élévation de température est assez forte pour faire entrer l'alcool en ébullition; après filtra-

tion et saturation par l'acide carbonique, il reste à l'évaporation un résidu qu'on sursature par l'acide sulfurique étendu ; il se sépare en acide huileux, l'*acide éthoxy-isobutyrique*, qu'on distille avec la vapeur d'eau et qu'on purifie en passant par le sel de sodium.

L'acide éthoxy-isobutyrique, $C^4H^4(C^8H^8O^6)$, en atomes :

$$(CH^3)^2.C(OC^2H^5).CO^2H,$$

est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et pénétrante, d'une saveur brûlante; après purification, il bout à 180 degrés (H. et W.).

Bouilli avec de l'eau de baryte, l'acide α-isomonobromobutyrique fournit à la fois de l'acide oxyisobutyrique et de l'acide méthacrylique, $C^8H^6O^4$ (Engelhorn). Traité à chaud par l'acide nitrique, il fournit encore l'acide isooxybutyrique, et en même temps un liquide huileux, susceptible de passer à la distillation avec dégagement d'acide bromhydrique et azoteux (Kachler).

2° *Acide* β.

$$(CH^2Br.CH(CH^3).CO^2H).$$

Lorsqu'on fait réagir l'acide bromhydrique sur l'acide méthacrylique, on détermine aisément une polymérisation, qu'on peut éviter en opérant au voisinage de zéro et en présence d'un grand excès d'hydracide en solution concentrée. L'acide butyrique bromé, ainsi formé, reste dissous et peut être enlevé par le sulfure de carbone, après une addition d'eau. A l'évaporation, le sulfure abandonne un produit huileux, qui se prend dans le vide en une masse cristalline, surtout à basse température. C'est l'acide β-bromisobutyrique d'Engelhorn.

Il fond à 22 degrés. Traité par la baryte, il ne fournit pas d'acide oxyisobutyrique, mais seulement des acides bromhydrique et méthacrylique. Toutefois, il est à remarquer que l'acide α éprouve en partie le même dédoublement, comme on l'a vu plus haut.

Acide isodibromobutyrique.

Équiv..... $C^8H^6Br^2O^4$.
Atom ..... $C^4H^6Br^2O^2 = CH^2Br.CBr(CH^3).CO^2H$.

L'acide isobutyrique dibromé a été préparé par Kolbe en additionnant de brome une dissolution sulfocarbonique d'acide méthacrylique.

Il cristallise dans le sulfure de carbone en longs prismes, fusibles à 48 degrés. Bouilli dans 10 parties d'eau, il se dédouble en acide bromhydrique et acide bromoxyisobutyrique, $C^8H^7BrO^6$, avec une petite quantité d'acide méthacrylique monobromé. Avec une lessive étendue de soude, il y a formation d'acide carbonique, d'acide bromhydrique, d'acétone, $C^6H^6O^2$, enfin d'acide bromoxybutyrique. Si la solution est modérément concentrée, il y a surtout production d'acides bromhydrique et bromométhacrylique.

Acide tribromo-isobutyrique.

Équiv..... $C^8H^5Br^3O^4$.
Atom ..... $C^4H^5Br^3O^2$.

Obtenu par Cahours en traitant par le brome, à 100 degrés, l'acide bromométhacrylique.

Petits prismes, qu'une solution alcaline dédouble en brome et acide méthacrylique bibromé, $C^8H^4Br^2O^4$.

Acide tétrabromo-isobutyrique.

Équiv..... $C^8H^4Br^4O^4$.
Atom ..... $C^4H^4Br^4O^2$.

Obtenu par Cahours en faisant réagir le brome sur l'acide méthacrylique dibromé, à une température de 120-125 degrés.

Cristaux que les solutions alcalines décomposent à chaud en brome et acide tribromacrylique.

DÉRIVÉS SULFURÉS DES ACIDES BUTYRIQUE ET ISOBUTYRIQUE.

Acide α-thiodibutyrique.

Équiv..... $(C^8H^7O^4)^2S^2$.
Atom ..... $(C^3H^6.CO^2H)^2S$.

Ce dérivé de substitution sulfuré se prépare en attaquant l'α-bromobutyrate d'éthyle (2 mol.) par le sulfhydrate de potassium (1 mol.) et l'hydrate de potassium, en solution alcoolique :

$$2\,C^4H^4(C^8H^7BrO^4) + SHSK + KHO^2 = 2\,C^4H^4(C^8H^7SO^4) + 2\,KBr + H^2O^2.$$

Il se dépose une huile épaisse, à odeur pénétrante et désagréable, qu'on saponifie par la potasse alcoolique. Le sel potassique est précipité par le chlorure de baryum, et le sel de baryum est décomposé par l'acide sulfurique étendu. Il ne reste plus qu'à concentrer la solution.

L'acide α-thiodibutyrique cristallise en aiguilles fusibles à 105 degrés. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^{12}Ba^2S^2O^8,$$

est sous forme d'une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Acide dibutyrique sulfoné.

Équiv..... $(C^8H^7O^4)^2S^2O^4$.
Atom ..... $(C^3H^6.CO^2H)^2SO^2$.

On oxyde le thiodibutyrate de sodium par le permanganate de potassium. La réaction a lieu au bain-marie ; lorsqu'elle est terminée, on acidule par l'acide sulfurique et l'on épuise par l'éther. On obtient finalement des octaèdres quadratiques, qui fondent à 152 degrés.

Acide α-thio-diisobutyrique.

Équiv..... $(C^8H^7O^4)^2S^2 + H^2O^2$.
Atom ..... $(C^3H^6.CO^2H)^2S + H^2O$.

Lorsqu'on attaque l'acide α-bromisobutyrique par le sulfure de potassium, en solution alcaline et à la température du bain-marie, on n'obtient que de l'acide oxyisobutyrique, et, en opérant comme précédemment, on obtient l'acide α-isothiodibutyrique.

Il est en gros cristaux, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*,

$$(C^8H^6BaO^4)^2S^2 + 2\,H^2O^2,$$

est en petites aiguilles, à peine solubles dans l'eau.

Acide diisobutyrique sulfoné.

Équiv..... $(C^8H^7O^4)^2S^2O^4$.
Atom ..... $(C^3H^6.CO^2H)^2SO^2$.

On le prépare en oxydant le précédent par le permanganate de potassium, en solution alcaline.

Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 182-186 degrés, solubles dans l'éther.

Le *sel de baryum*,

$$(C^8H^6BaO^4)^2S^2O^4,$$

est sous forme d'aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau.

Acide dithio-diisobutyrique.

Équiv..... $(C^8H^7O^4)^2S^4$.
Atom ..... $(C^3H^6CO^2H)^2S^2$.

L'éther éthylique prend naissance dans la préparation de l'acide thiodiisobutyrique. Après avoir précipité l'éther de ce dernier par l'eau, on épuise

la solution aqueuse par l'éther ordinaire ; on additionne la solution éthérée de sulfate de cuivre, ce qui fournit un précipité cristallin, d'un jaune clair, paraissant avoir pour formule $C^4H^4(C^8H^5IO^4)S^2Cn^9$. On rejette ce précipité, on évapore les eaux mères et l'on saponifie le résidu par la potasse alcoolique ; en acidulant le soluté, l'acide se dépose en lamelles argentines, à peine solubles dans l'eau froide (Loven).

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES BUTYRIQUES.

Balbiano. — Acide chlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 356.
Bannow. — Acide butyrique pur. *Bull. Soc. chim.*, XLVII, 766.
Barbaglia et Gucci. — Distillation sèche de l'isobutyrate de calcium. *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 77.
Baumstark. — Acide disulfopropiolique, dérivé de l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, VII, 152.
Béchamp. — Acide butyrique dans le *Gingko biloba*. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 294, 4° série.
Beilstein et Wiegand. — Acide sulfobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLV, 413.
Berthelot. — Action de l'acide iodhydrique sur l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, VII, 62.
— Transformation de l'acide succinique en acide butyrique par l'acide iodhydrique. *Bull. Soc. chim.*, IX, 455.
— Oxydation de l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, VIII, 392.
— Butyrines. *Ann. de chim. et de phys.*, XLI, 261, 3° série.
— Combinaisons mannitiques de l'acide butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVII, 319.
— Acide butyrique de fermentation. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 328.
— Glycose butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, LX, 96.
— Purification de l'acide butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXV, 397.
Blondeau. — Présence de l'acide butyrique dans le fromage de Roquefort. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 229, 4° série.
Börnstein et Herzfeld. — Acide trioxybutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 535.
Boutlerow. — Acide isobutyrique dérivé du triméthylcarbinol. *Ann. de chim. et de phys.*, XXVII, 286, 4° série.
Brodie. — Action de BaO^2 sur l'anhydride butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 504, 3° série.
Bulk. — Sur l'acide crotonique. *Bull. Soc. chim.*, VII, 256.
Ceresole et Kœckert. — Acide α-β-diisonitrosobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLIII, 568.
Chancel. — Distillation sèche du butyrate de chaux. *Ann. de chim. et de phys.*, XII, 146, 3° série.
Chevreul. — Acide butyrique. *Journ. de pharm.*, III, 81 (1817).
Domac. — Formation d'acide butyrique dans l'oxydation de l'hexylène par l'acide hypochloreux. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 39.
Dürr et Willgerodt. — Trichlorure de l'acide chlorisobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLVII, 962.
Duvillier. — Acide bromobutyrique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVII, 555.
Emmert et Friedrich. — Acide γ-diéthyloxybutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 41.
Engelrorn. — Acide β-bromisobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 655.
Erlenmeyer. — Sur une transformation remarquable de l'acide butyrique normal en acide isobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 22.
Erleymeyer et Muller. — Acides halogénés. *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 459.
Fthig. — Fixation de BrH et HI sur les acides non saturés. *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 85.
— Acide α-acéto-isobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 123.
— Acide γ-acétobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 131 et 132.
Fitz. — Sels doubles des acides gras. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 678.
— Fermentation par les schizomycètes. *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 270.

FRANKLAND et DUPPA. — Synthèse de l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, IV, 210.
FRIEDEL et MACHUCA. — Acides bromobutyriques. *Bull. Soc. chim.* et *Comptes rendus*, LIV, 220.
GAL et WERNER. — Chaleur de combinaison des acides gras. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 801.
GERHARDT. — Acide butyrique anhydre ou butyrate butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVII, 318, 3e série.
GÉROMONT. — Acide isobutyrique dérivé de l'acide citradibromopyratartrique. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 241.
GEUTHER. — Sur la transformation de l'acide éthyldiacétique en éther butyrique. *Bull. Soc. chim.*, XII, 377.
GOTTLIEB. — Acide trichlorobutyrique dérivé de l'acide citraconique. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 454 et XXV, 563.
GRILLONE. — Préparation de l'acide butyrique de fermentation. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 308.
GRUNZWEIG. — Acides butyriques de diverses provenances. *Bull. Soc. chim.*, XVI, 117. — Leurs propriétés. *Id.*, XVIII, 125. — Sels normaux, 126.
HECHT. — Solubilité du butyrate de calcium. *Bull. Soc. chim.*, XXXIX, 38.
HELL et WALDBAUER. — Acide bromisobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 384.
— Acide éthoxyisobutyrique. *Id.*, 385.
HEMILIAN. — Acides sulfobutyriques α et β. *Bull. Soc chim.*, XX, 369.
— Acides bromobutyriques. *Bull. Soc. chim.*, XXII, 147, 182.
HENRY (Louis). — Acides γ-bromo et iodobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 65; XLV, 341.
— Chlorhydrine isobutylénique: acide chlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 24.
JAYNE. — Acides phénylbromo et phényldibromobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 128.
JUDSON. — Faits relatifs aux acides trichloracétique et trichlorocrotonique (trichlorobutyrique). *Bull. Soc. chim.*, XIV, 391.
KACHLER. — Action de l'acide nitrique sur quelques dérivés de la série grasse. *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 212.
KÖRNER. — Acide butyrique bibromé. *Bull. Soc. chim.*, VI, 226.
KRÆMER. — Oxydation de l'alcool isobutylique. *Bull. Soc. chim.*, XXII, 189.
KRÆMER et GRODZKI, — Acides gras normaux dans le vinaigre de bois. *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 138.
KRÆMER et PINNER. — Acide trichlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XVI, 288.
KRAFFT. — Chloruration complète de l'acide isobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 267.
LETTS. — Action du sulfocyanate de potassium sur l'acide isobutyrique, isobutyronitrile. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 319.
LIEBEN. — Combinaison du chlorure de calcium avec les acides gras. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 33; XXXVI, 339.
LIEBEN et ROSSI. — Transformations de l'acide butyrique en alcool butylique normal. *Bull. Soc. chim.*, XII, 468.
LIMPRICHT. — Acide tétrabromobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 464.
LIMPRICHT et ZOTTA. — Synthèse de l'acide butyrique par le butyronitrile. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 317. — Ses propriétés, 318. — Sels normaux, 318.
LINNEMANN. — Réduction de l'anhydride butyrique. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 318. — De l'acide normal. *Id.*, 319.
— Combinaisons butyliques normales. *Id.*, 319.
LOIR. — Sur la double fonction chimique de divers acides organiques monobasiques. *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 164.
LOVEN. — Dérivés de substitution des acides butyrique, isobutyrique et isovalérianique. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 530.
MARKOWNIKOFF. — Sur l'acide isobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, V, 53. — Son anhydride et acide isobromobutyrique. *Id.*, VII, 350.
— Acide acétonique, dérivé de l'acide isobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XI, 488.
— Acide butyrique monochloré. *Bull. Soc. chim.*, XI, 489.
MORAWSKI. — Acide trichlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 548.
NATTERER. — Aldéhyde α-γ-dichlorocrotonique. — Acide trichlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XL, 468.
NAUMANN. — Action du chlore sur l'acide butyrique : sesquichlorure de carbone. *Bull. Soc. chim.*, III, 477 (1861).
PELOUZE et GELIS. — Mémoire sur l'acide butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, X, 434, 3e série.
— Acide dichlorobutyrique. *Id.*, 447.
PERUTZ. — Moyen de reconnaître l'acide butyrique dans la glycérine. *Bull. Soc. chim.*, IX, 422.

PETRIEFF. — Dédoublement de l'acide éthylcrotonique par la potasse. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 29.

PIERRE. — Propriétés physiques de l'acide butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXI, 125, 3e série, et XXVIII, 363, 4e série.

PIERRE et PUCHOT. — Acide butyrique de fermentation. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 72.

PINNER. — Sur le chloral butyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 178, 183.

— Éthers imidiques obtenus au moyen de la cyanhydrine de l'acétone et du cyanure d'allyle. *Bull. Soc. chim.*, XLIV, 401.

POPOFF. — Oxydation de l'acide isobutyrique : sa transformation en acétone. *Bull. Soc. chim.*, XV, 233.

SARNOW. — Acide monochlorodibromobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 239.

SAYTZEFF. — Formation d'acides butyrique et propionique avec l'allyldipropylcarbinol. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 537.

SCHERER. — Présence de l'acide butyrique dans les eaux minérales de Brükenau. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIX, 111.

SCHMIDT. — Oxydation de l'alcool isobutylique. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 507.

SCHNEIDER. — Action du brome sur l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, IV, 71 (1862).

SCHOEYEN. — Synthèse de l'acide butyrique en partant de l'hydrure de butylène. *Bull. Soc. chim.*, II, 364.

STINDE. — Préparation de l'acide butyrique. *Bull. Soc. chim.*, VIII, 274.

ULRICH. — Acide thiobutyrique. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVI, 238.

WILLIAMS (W. C.). — Acide isobutyrique dérivé de l'acide pyrotérébique. *Bull. Soc. chim.*, XXI, 27.

WLEÜGEL. — Acide nitrosobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 390.

ZEISEL. — Acide α-β chlorobutyrique. *Bull. Soc. chim.*, XLVI, 671.

ZÜBLIN. — Acide butylnitrolique normal. *Bull. Soc. chim.*, XXX, 260.

CHAPITRE V

ACIDES VALÉRIQUES

Par M. J. RIBAN

Équiv............ $C^{10}H^{10}O^{4}$.
Atom............. $C^{5}H^{10}O^{2}$.

	Poids moléculaire.	Composition centésimale.
C^{10}................	60	58,82
H^{10}................	10	9,80
O^{4}................	32	31,38
	102	100,00

Les acides valériques sont des acides gras à 5 atomes de carbone; la théorie atomique prévoit quatre isomères, ils sont aujourd'hui connus, ce sont :

1° L'acide propylacétique ou valérique normal :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - COOH.$$

2° L'acide isovalérique, isopropylacétique ou valérique inactif :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH - CH^2 - COOH.$$

3° L'acide méthyléthylacétique ou acide actif :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! CH - COOH.$$

4° L'acide triméthylacétique ou pivalique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C - COOH.$$

HISTORIQUE.

En 1817, M. Chevreul, saponifiant par la potasse l'huile de dauphin (*Delphinus globiceps*) et décomposant ce savon alcalin par l'acide tartrique, mettait en liberté un acide nouveau, qu'il appelait delphinique ou phocénique.

Pentz, quelques années plus tard, découvrait par hasard, dans l'eau de valériane, un acide qu'il confondit avec l'acide acétique et dont Grote prépara les sels. Trommsdorff le considéra d'abord comme un acide nouveau, dont il fit faire par Ettling les premières analyses exactes, et qu'il identifia ensuite avec l'acide phocénique. On lui donna le nom d'acide valérianique qui a prévalu depuis.

En 1840, Dumas et Stas l'ont obtenu en oxydant l'huile de pommes de terre (alcool amylique), au moyen de la potasse, c'est-à-dire par la même réaction qui leur avait permis de transformer l'esprit de bois en acide formique, l'alcool en acide acétique et de considérer les alcools connus comme les générateurs des acides gras.

Peu après, Cahours montra que l'acide valérique se produit par l'action de l'air sur l'alcool amylique, en présence de la mousse de platine. Il confirmait ainsi les relations de cet acide avec l'alcool amylique.

Balard reconnut que cette oxydation s'opère facilement à l'aide du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, déjà employés par Dumas et Stas, et trouva dans cette réaction un procédé de préparation de l'acide artificiel, bientôt préféré à l'extraction de l'acide naturel de la valériane.

Mais l'acide dérivé de l'alcool amylique présentait des variations dans ses propriétés, surtout dans son pouvoir rotatoire, dont la cause est restée inconnue jusqu'au jour où Pasteur a montré, en 1855, que les alcools amyliques de fermentation ne sont que des mélanges, à proportion variable, d'alcools actif et inactif, que l'on peut isoler en les transformant en sulfamylates de baryte séparables grâce à leur différence de solubilité. Chacune de ces variétés d'alcool oxydée donne, dès lors, naissance à un acide valérique particulier.

Depuis lors, les méthodes de synthèses sont venues jeter un nouveau jour sur cette question :

En 1868, Frankland et Duppa obtiennent, par l'action de l'éther acétique sur l'iodure d'isopropyle, l'acide isopropylacétique correspondant à l'acide de l'alcool inactif et démontrent ainsi l'existence dans cette molécule du groupe isopropyle.

En 1870, Lieben et Rossi préparent l'acide valérique normal en traitant par la potasse alcoolique le cyanure de butyle normal.

Enfin, en 1873, l'oxydation de la pinacoline par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donne à Friedel et Silva un acide isomère de l'acide valérique : l'acide pivalique, dont Boutlerow montre l'identité avec l'acide triméthylacétique, déjà obtenu par lui dans l'action du cyanure de potassium et de mercure sur l'iodure de butyle tertiaire.

La théorie faisait prévoir encore l'existence d'un acide méthyléthylacétique; d'autre part, l'acide actif, nettement différencié de l'inactif par les recherches d'Erlenmeyer et C. Hell, restait sans correspondant parmi les acides de synthèse. Ces auteurs lui attribuèrent par exclusion la constitution de l'acide méthyléthylacétique. M. Saur, en réalisant sa formation, est venu confirmer les vues de MM. Erlenmeyer et Hell.

La description des acides valériques n'est pas sans offrir quelques difficultés. Celle des acides propylacétique, isovalérique, méthyléthylacétique, triméthylacétique ne peut donner lieu à des ambiguïtés; mais à quel acide rapporter ces travaux considérables effectués, autrefois et encore de nos jours, sur l'acide valérique résultant de l'oxydation des alcools amyliques, et que nous savons être, d'après ce qui a été dit précédemment, des mélanges à proportions variables d'acide inactif ou isopropylacétique et d'actif ou méthyléthylacétique?

Nous avons pensé que les acides obtenus par oxydation étant généralement peu actifs sur la lumière polarisée, comme les alcools amyliques dont ils dérivent, il y avait lieu de les considérer comme des mélanges d'actif et d'inactif, composés, pour la majeure part, de ce dernier et de les confondre dans l'étude de l'acide valérique inactif, encore nommé isovalérique ou isopropylacétique. Malgré son incorrection, cette manière de procéder est celle qui se rapproche le plus de la vérité.

§ 1er.

ACIDE VALÉRIQUE NORMAL OU PROPYLACÉTIQUE.

Équiv............ $C^{10}H^{10}O^4 = C^{10}H^{10}(O^4)$.
Atom................ $C^5H^{10}O^2 = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

SYN. — *Acide propylacétique* ou *butylformique*.

Lieben et Rossi l'ont obtenu, par un procédé classique, en prenant comme point de départ le cyanure de butyle; Erlenmeyer et Hell sont partis du terme supérieur dans la série grasse, c'est-à-dire de l'acide caproïque normal.

Première méthode (Lieben et Rossi). — On chauffe, dans un appareil à reflux, le cyanure de butyle normal avec de la potasse alcoolique. Il se produit dans la réaction une assez grande quantité de monobutylamine et un peu de dibutylamine et de tributylamine (Schmidt et Sachtleben), qui passent à la distillation avec l'alcool. Le résidu salin est alors neutralisé exactement par l'acide sulfurique, après avoir été dissous dans une quantité d'eau convenable; on filtre pour séparer le sulfate de potasse et l'on évapore à siccité. En traitant ce résidu par l'acide sulfurique, on voit se déposer une huile qu'on lave à l'eau et que l'on distille : c'est de l'acide valérique normal pur, passant de 184 à 185 degrés, à la pression de 736 millimètres.

Deuxième méthode (Erlenmeyer et C. Hell). — On chauffe, au bain-marie, de l'acide caproïque normal et du brome en proportion moléculaire; on obtient ainsi l'acide α-bromocaproïque, qu'on sature par du carbonate de soude, de manière à avoir une liqueur nettement alcaline. A l'aide de l'acide sulfurique on met en liberté l'acide α-hydroxycaproïque ou leucique normal, qui a pris naissance dans cette opération. On le reprend par l'éther qui le dissout, et, après avoir chassé ce dissolvant, on oxyde le résidu par l'acide chromique et l'on distille. On recueille de la sorte un acide qui présente les mêmes propriétés que celui de Lieben et Rossi.

On a aussi obtenu l'acide propylacétique, mais en petite quantité, dans l'action de l'argent métallique sur un mélange d'acide β-iodopropionique et d'iodure d'éthyle (W. de Schneider) et en chauffant, en tubes scellés, 5 parties d'acide lévulosique avec 20 parties d'acide iodhydrique (densité : 1,96) et 1 partie de phosphore rouge, le produit distillé fournit de l'acide valérique, bouillant de 182 à 184 degrés (Kehrer et Tollens).

Albert Fitz a obtenu un acide valérique de fermentation, qu'il a identifié avec l'acide normal, en soumettant à l'influence de certains organismes (les schizomycètes) du lactate de calcium. Les propriétés des sels de baryum, de calcium et de l'éther éthylique se confondent avec celles des mêmes composés dérivés de l'acide normal de Lieben et Rossi.

L'acide valérique isolé de vinaigre de bois n'est encore que de l'acide normal (Krœmer et Grodzki).

Propriétés. — L'odeur de cet acide rappelle plutôt l'odeur de l'acide butyrique que celle de l'acide valérique ordinaire. Il bout à 184-185 degrés sous la pression de 736 millimètres. Il ne se solidifie pas à — 16 degrés, mais il devient visqueux à cette température. Il dissout environ 1/10e de son volume d'eau et est lui-même complètement soluble dans 27 parties d'eau.

Densité : à zéro = 0,9577; à 20 degrés = 0,9415; à 40 degrés = 0,9284; à 99°,3 = 0,9304.

Il n'a aucune action sur la lumière polarisée.

SELS DE L'ACIDE VALÉRIQUE NORMAL.

Ils ont été préparés par saturation, sauf le sel de cuivre, que sa faible solubilité permet d'obtenir, par double échange, en précipitant la dissolution d'un sel de cuivre par un valérate alcalin.

Sel de sodium. — Très soluble dans l'eau; sa solution chaude et concentrée se prend en gelée par le refroidissement.

Sel de baryum, $C^{10}H^9BaO^4$ ou $(C^5H^9O^2)^2Ba$. — Une dissolution chaude l'abandonne en paillettes cristallines, grasses au toucher. Le sel, préparé à froid, est neutre et anhydre; 100 parties d'eau à 10 degrés en dissolvent 16,906.

Sel de calcium, $C^{10}H^9CaO^4 + H^2O^2$ ou $(C^5H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$. — Par évapora-

tion lente, il se dépose en lamelles onctueuses, assez semblables à celles du sel précédent.

Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés et présente un maximum de solubilité à 70 degrés.

Sa dissolution saturée à 20 degrés renferme 8,08 pour 100 de sel anhydre.

Un mélange intime de ce sel et de formiate de calcium soumis à la distillation sèche fournit le pentaldéhyde C^4H^9COH.

Sel manganeux, $C^{10}H^9MnO^4 + H^2O^2$ ou $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$. — Ce sont de petits cristaux d'un rose pâle, perdant leur eau à 100 degrés. Ce sel est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud; du reste, il se décomposerait à chaud, surtout en solution étendue.

Sel cuivrique, $C^{10}H^9CuO^4$ ou $(C^5H^9O^2)^2Cu$. — On l'a obtenu en précipitant le sel de sodium par le sulfate de cuivre. Il est d'un bleu verdâtre et se dissout en partie lorsqu'on le fait digérer avec de l'eau froide. La solution évaporée dans le vide sec donne des cristaux aciculaires groupés, microscopiques.

Comme le précédent, il est plus soluble à froid qu'à chaud; la solution se trouble par la chaleur et laisse déposer une petite quantité d'un sel basique, qui ne se redissout pas.

Si l'on fait bouillir les dissolutions étendues, elles laissent déposer de l'oxyde de cuivre et abandonnent de l'acide valérique entraîné par la vapeur d'eau. La même décomposition paraît se produire, partiellement, à la température ordinaire.

Sel de zinc, $C^{10}H^9ZnO^4$ ou $(C^5H^9O^2)^2Zn$. — Il se présente en lamelles minces, transparentes, onctueuses au toucher. La solution saturée à 24-25 degrés, renferme 2,54 parties de sel. Elle se trouble quand on la chauffe, mais le précipité se redissout par le refroidissement.

§ 2.

ACIDE ISOVALÉRIQUE OU ACIDE VALÉRIQUE INACTIF.

Équiv............... $C^{10}H^{10}O^4 = (C^2H^2, C^4H^4), C^4H^4(O^4)$.
Atom................ $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^2 = CH - CH^2 - CO^2H$.

SYN. — *Acide delphinique* ou *phocénique* (Chevreul); *acide valérianique* (Grote), *isovalérique*, *isopropylacétique* (Frankland et Duppa), *isobutylformique* (Erlenmeyer et C. Hell), *diméthylpropionique* (von Miller).

Pour les motifs indiqués précédemment (p. 349), nous décrirons, avec les acides isovalériques de la valériane, et avec ceux qui ont été obtenus par synthèse, les acides valériques dérivés par oxydation des alcools amyliques de fermentation.

ÉTAT NATUREL; MODES DE FORMATION.

On rencontre l'acide valérique, en petite quantité, dans la racine de la valériane, *Valeriana sylvestris* ou *officinalis*, et dans celle de *Valeriana phu;* cette dernière est moins employée. Suivant Gehrardt, l'acide ne préexisterait pas, il serait le résultat de l'oxydation par l'air d'une huile essentielle (valérol), contenue dans la racine; mais, d'après M. Pierlot, le valérol ne saurait donner de l'acide valérique par oxydation, et qu'il soit ancien ou récemment extrait, il contiendrait toujours en dissolution la même quantité d'acide valérianique, 5/100es environ.

Cet acide se rencontre également dans la racine d'angélique (Meyer et Zenner), dans celle de l'*Athamanta oreoselinum* (Vingkler), dans les baies mûres de *Viburnum opulus* (Chevreul), et dans son écorce (Kræmer et L. von Moro). On a encore signalé sa présence dans l'*Asa fœtida* (Hlassivetz) et dans l'aubier de sureau (Kræmer), dans le lupulin (Personne).

En distillant avec de l'eau les feuilles de la digitale pourprée, Phyr. Morin a obtenu un acide volatil (acide antirrhinique) qui, d'après Gehrardt, serait probablement de l'acide valérique; plus récemment, Béchamp a démontré son existence dans les fruits du *Gingko biloba*.

L'huile de pommes de terre (alcool amylique) et bon nombre de composés amyliques se transforment en acide valérique sous l'influence des oxydants.

L'acide choloïdique, l'acide oléique et les acides élevés dans la série grasse donnent, quand on les fait bouillir avec l'acide azotique, des produits huileux, parmi lesquels on trouve de l'acide valérique (Redtenbacher).

La partie oxygénée de l'essence de valériane (valérol) se transforme en valérate de potasse sous l'influence de la potasse fondante (Gehrardt).

Les matières animales sont également susceptibles de donner de l'acide valérique, quand on les oxyde en les distillant avec un mélange de bichromate de potasse ou de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique; de ce nombre sont : la gélatine (Schlieper), la fibrine, l'albumine et la caséine (Gückelberger), le gluten (Keller).

La leucine et la caséine, fondues avec de la potasse, engendrent de l'acide valérique (Liebig). Celui qui résulte de l'oxydation de la leucine doit être rapproché de l'acide actif (méthyléthylacétique) (Erlenmeyer et C. Hell). La même remarque pourrait être étendue, sans doute, à d'autres produits de nature animale.

L'indigo du commerce et le lycopode subissent une action analogue (Ilgenko et Laskowski), et c'est probablement à la présence de matières albuminoïdes dans ces substances qu'il faut attribuer la production de l'acide.

Sous l'influence des oxydants, l'huile essentielle de lupulin donne de l'acide valérique (Personne). Il en est de même de l'essence de géranium (géraniol), qui fournit, en outre, de l'acide succinique. L'essence de camomille romaine? (Gehrardt), l'essence de lédon (*Ledum palustre*) et probablement aussi l'essence de lavande renferment de l'acide valérique (voy. *Dict.* de Würtz, art. ESSENCES).

Cet acide se forme dans la putréfaction d'un certain nombre de substances azotées. On peut l'extraire, ainsi que l'acide butyrique, du vieux fromage pourri, où il est contenu à l'état de sel d'ammoniaque (Balard, Ilgenko et Laskowski); des blés avariés dans les sentines des navires, etc. (L. Bonaparte). Salvétat l'a obtenu en distillant avec de l'acide sulfurique les résidus de la préparation du carthame, le safranum dont on avait extrait cette substance ayant fermenté sous l'influence des chaleurs de l'été.

L'acide angélique, chauffé pendant huit heures, de 180 à 200 degrés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, se transforme en acide valérique (Ascher). D'après Er. Schmidt, le produit ainsi obtenu serait de l'acide méthyléthylacétique (voy. *Acide méthyléthylacétique*).

On rencontre dans la racine d'*Atractylis gummifera* un composé particulier, l'acide atractylique, qui s'y trouve à l'état d'atractylate de potasse; chauffé à 160 degrés, ce sel se charbonne et fournit de l'acide valérique (Lefranc).

Il peut s'obtenir, à la manière de l'acide acétique, en faisant tomber à plusieurs reprises de l'alcool amylique, à la température de 30 à 40 degrés, sur de la racine de valériane coupée en morceaux (Ficinus).

En traitant, jusqu'à refus, l'amylsulfate de sodium en solution alcoolique, par de l'oxyde de carbone, puis chauffant à 210 degrés, Geuther, Frœlich et Looss ont pu former, synthétiquement, un acide valérique distillant de 175 à 177 degrés.

PRÉPARATION DE L'ACIDE VALÉRIQUE ORDINAIRE ET DE L'ACIDE DE SYNTHÈSE.

On prépare l'acide valérique ordinaire en le retirant de la racine de valériane ou en oxydant l'alcool amylique inactif ou peu actif.

1° *Extraction de la racine de valériane.* — Tromsdorff se bornait à distiller avec de l'eau la racine, à décanter la couche d'huile essentielle qui surnageait dans le récipient, et à former un valérianate en saturant cette huile par du carbonate de magnésie ou de soude. Après avoir convenablement purifié ce sel, il le décomposait par l'acide sulfurique étendu et distillait de nouveau. Ce procédé donnait à peine 5 grammes d'acide valérique pour 2 kilogrammes de racines.

Partant de cette idée que, dans la racine de valériane, l'acide est à l'état de combinaison, Rabourdin augmenta le rendement en ajoutant de l'acide sulfurique à l'eau avec laquelle on distillait cette racine.

On s'aperçut, par la suite, qu'il était encore plus important d'oxyder entièrement l'huile essentielle; c'est sur cette remarque que Lefort basa son procédé. Il consiste à faire macérer 1 kilogramme de racines, grossièrement pulvérisées, avec 100 grammes d'acide sulfurique, 60 grammes de bichromate de potasse et 5 litres d'eau, puis à distiller. Le premier quart de l'eau passée à la distillation, chargée d'une notable quantité d'essence, est reversé dans l'appareil distillatoire, l'opération est alors reprise et continuée jusqu'à ce que le liquide distillant soit neutre au papier de tournesol. 1 kilogramme de racines, traitées

de la sorte, donne une quantité d'acide correspondant à 18 grammes environ de valérate de zinc.

2° *Préparation par l'alcool amylique.* — L'oxydation de l'alcool amylique par la chaux potassée constituait, pour Dumas et Stas, un procédé de préparation de l'acide. On lui a préféré, toutefois, l'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique indiquée par Balard.

On mélange une dissolution de bichromate de potasse, saturée à froid, avec un excès d'acide sulfurique et l'on verse dans cette liqueur de l'alcool amylique. La masse s'échauffe, il se produit de l'alun de chrome et de l'acide valérique qui reste dissous dans le liquide aqueux, au-dessus duquel vient surnager une couche huileuse d'éther valéramylique. En saponifiant l'éther par la potasse, on obtient l'acide valérique. Quant à celui qui existe en dissolution dans l'eau, il est entraîné par une simple distillation.

Piesse opère différemment; il mélange peu à peu 1 partie d'alcool amylique avec 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, puis il ajoute une bouillie faite avec 2,5 parties de bichromate et 4,5 parties d'eau, le feu est réglé de manière que l'ébullition ne soit pas interrompue. Il neutralise ensuite le produit de la distillation par le carbonate de soude et fait cristalliser, par évaporation, le valérate obtenu.

L'alcool amylique, employé à la préparation de l'acide valérique, doit être débarrassé avec soin des alcools propylique et butylique qui l'accompagnent et qui donneraient, dans l'oxydation, les acides correspondants.

Is. Pierre et Puchot ont décrit, avec détail, les précautions dont il faut s'entourer quand on veut obtenir, par le procédé Balard, le meilleur rendement possible. Le mélange doit être fait dans les proportions suivantes : 3^{kg},500 d'eau, 1 kilogramme de bichromate de potasse pulvérisé et 1 litre d'alcool amylique pur (825 grammes).

On fait arriver très lentement 1400 grammes d'acide sulfurique sur ce mélange entouré d'eau froide, renouvelée pour éviter toute élévation de température. Cette opération doit durer au moins deux heures. Après douze à quinze heures de repos, on sépare la couche huileuse surnageante, valérate d'amyle, et on la purifie par distillation, en ne recueillant que ce qui passe de 175 à 192 degrés. On décompose alors ce valérate d'amyle, presque pur, en le faisant tomber peu à peu, en un mince filet, dans une cornue contenant 400 grammes de potasse à la chaux et 200 grammes d'eau doucement chauffés. La réaction donne lieu à un assez vif dégagement de chaleur; lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe pour distiller l'alcool résultant de la saponification, dont on favorise le départ en versant dans la cornue 600 à 700 grammes d'eau. Lorsqu'il ne passe plus à la distillation que de l'eau pure, on verse le résidu de la cornue, valérate de potasse, dans un vase où l'on peut le sécher et le fondre. Ce sel est ensuite décomposé par l'acide sulfurique en employant 65 parties d'acide, étendu de son poids d'eau, pour 100 de valérianate. L'acide valérique mis en liberté est purifié par plusieurs distillations. La dernière donne un liquide incolore et pur, qui bout à 178 degrés sous la pression de 768 millimètres.

L'alcool amylique resté inoxydé dans cette opération et celui que l'on

régénère dans la saponification du valérate d'amyle, représentent ensemble les deux tiers de l'alcool amylique mis en expérience.

L'eau mère, chargée d'alun de chrome, que surnage le valérate d'amyle, contient une petite quantité d'acide valérique, que l'on peut entraîner par la vapeur d'eau et utiliser pour la préparation des valérates.

3° *Préparations synthétiques.* — 1° Franckland et Duppa font réagir l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétique sodé, ce qui engendre l'isopropylacétate d'éthyle; celui-ci, saponifié par la potasse alcoolique, donne l'isopropylacétate de potasse, dont on extrait l'acide isopropylacétique en le traitant par l'acide sulfurique.

Obtenu de la sorte, c'est un liquide incolore et transparent, qui possède l'odeur de l'acide valérique provenant de l'alcool amylique, mais il est sans action sur la lumière polarisée. Sa densité à zéro $= 0,95357$, et son point d'ébullition, 175 degrés.

2° Le meilleur procédé de synthèse est celui d'Erlenmyeer et C. Hell, pratiqué comme Schmidt et Sachtleben l'ont indiqué.

Il consiste à dissoudre dans l'alcool à 95 l'iodure d'isobutyle, puis à ajouter de l'eau à la liqueur, jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte opaline que l'on fait disparaître par l'addition d'une nouvelle quantité d'alcool. On chauffe, au bain-marie pendant deux jours, 5 parties de cette solution avec 3 parties de cyanure de potassium pulvérisé. Il se forme un épais magma cristallin d'iodure de potassium que l'on élimine par filtration; le nitrile obtenu est distillé, puis placé dans un appareil à reflux, où il est chauffé avec de la potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Enfin, on chasse l'alcool et l'on met en liberté l'acide isobutylformique au moyen de l'acide sulfurique; on le dessèche d'abord sur du sulfate de soude déshydraté, puis sur de l'acide phosphorique anhydre.

Ces formations synthétiques établissent que l'acide valérique ordinaire contient un groupe isopropyle et qu'il faut lui attribuer la formule de l'acide isopropylacétique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH^2 - COOH.$$

M. Popoff est arrivé, par voie analytique, aux mêmes conséquences; après avoir préparé la butylphénylacétone par la distillation d'un mélange de benzoate et de valérate de chaux, il l'oxyde et obtient de l'acide isobutyrique, ainsi que le veut la constitution de l'acide isovalérique.

Enfin, d'après MM. Conrad et Bischoff, lorsqu'on chauffe l'acide isopropylmalonique à 180 degrés, il se transforme en gaz carbonique et acide isopropylacétique bouillant à 174 degrés.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE ORDINAIRE ET DE L'ACIDE DE SYNTHÈSE.

L'acide valérique ordinaire est un liquide très fluide, incolore, d'une odeur forte et persistante de valériane et de fromage pourri. On a remarqué, toutefois, que cette odeur est d'autant moins désagréable que l'acide est plus pur. Il produit une tache blanche sur la langue et laisse sur le papier des traces huileuses, qui disparaissent par évaporation. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme fuligineuse.

L'acide de synthèse possède la même odeur et les mêmes propriétés (Frankland et Duppa).

Densité de l'acide ordinaire :

A 14° = 0,941, à 28° = 0,932 (Chevreul); à 16°,5 = 0,937 (Dumas et Stas) à 0° = 0,9555 (H. Kopp); à 15° = 0,9558 (Mendéléeff); à 0° = 0,9465 et à 20°,2 = 0,9296 (acide de l'alcool amylique inactif, Erlenmeyer et C. Hell); à 0° = 0,9465 et à 18°,8 = 0,9309 (acide de la valériane suivant les mêmes).

D'après Is. Pierre et Puchot :

A 0° = 0,947 ; à 54°,5 = 0,8972 ; à 99°,9 = 0,854 ; à 147°,5 = 0,8095.

Densité de l'acide de synthèse :

A 0° = 0,95357 (Frankland et Duppa); à 0° = 0,9471 et à 19°,7 = 0,9307 (Erlenmeyer et Hell).

Densité de vapeur :

Acide ordinaire = 3,66; acide de synthèse = 3,479 (Frankland); théorie = 3,53.

L'acide reste liquide à — 15 degrés.

Point d'ébullition :

Acide ordinaire : à 174 degrés, pression 760 millimètres (Delffs); 175 degrés (Dumas et Stas, Personne, Favre et Silbermann); 175°,8 à la pression 746 millimètres et 176°,3 à 760 millimètres (H. Kopp); 176 degrés (L. Bonaparte); à 175 degrés, pression 755 millimètres (Schmidt et Sachtleben) ; 173°,2-174°,3, pression 718^{mm},3 (acide de la valériane), 174°5, pression 721 millimètres (acide de l'alcool inactif) (Erlenmeyer et Hell).

M. Kopp a donné pour les volumes d'un acide valérique bouillant à 176°,3, la formule suivante :

$$V_t = V_0(1 + 0{,}0010476t - 0{,}0000002400 1t^2 + 0{,}0000000082466t^3).$$

Erlenmeyer et Hell, en comparant les acides de provenances diverses, ont trouvé, pour l'acide préparé avec le cyanure d'isobutyle :

$$V_t = V_0(1 + 0{,}0009467t + 0{,}0000010276t^2 + 0{,}000000000299t^3).$$

Point d'ébullition : 172°,6-174°,1 (corrigé), sous la pression de 722^{mm},5.

Pour l'acide de la valériane :

$$V_t = V_0(1 + 0{,}00093115t + 0{,}000001235t^2 + 0{,}00000000198t^3).$$

Point d'ébullition : 173°,2-174°,3 (corrigé), pression 718^{mie},3.

Pour l'acide de l'alcool amylique inactif,

$$V_t = V_0(1 + 0{,}00094228t + 0{,}0000011342t^2 + 0{,}00000000259t^3).$$

Cet acide était entièrement inactif et bouillait à 174°,5 (corrigé) sous une pression de 721°,8.

Si l'on ramenait les points d'ébullition moyens de ces trois acides à la pression de 760 millimètres, on trouverait : 174°,6, 175°,2, 175°,8, nombres extrêmement voisins.

Thomas Graham a déterminé la vitesse d'écoulement de l'acide valérique à travers des ajutages capillaires et montré qu'elle décroît, à chaque addition d'eau, comme pour l'acide acétique et l'acide butyrique. La durée de l'écoulement de l'acide valérique, rapportée à celle de l'eau pure, étant 2,155 elle devient 3,634 par l'addition d'un premier équivalent d'eau, et 3,839 pour le second.

L'acide isovalérique est inactif. Toutefois, un acide provenant de la valériane et purifié par fractionnement déviait de + 0°10′, sous une épaisseur de 100 millimètres (Riban). Erlenmeyer et Hell ont trouvé, d'autre part, un échantillon d'acide brut qui donnait, pour la même épaisseur, une déviation de 1 degré; mais l'acide régénéré de son sel barytique s'est montré inactif, ce qui prouve que les faibles déviations observées sont dues à quelque impureté.

Quant à l'acide provenant de l'oxydation des alcools amyliques de fermentation, il produit, le plus souvent, une déviation du plan de polarisation de la lumière en relation avec le plus ou moins d'activité optique des alcools générateurs, qui ne sont que des mélanges à proportions variables d'actif et d'inactif, dans lesquels ce dernier domine généralement.

Le pouvoir rotatoire de l'acide pourra dépendre sans doute, également, de la manière dont l'oxydation aura été conduite.

M. Riban a trouvé, par exemple, pour un acide dérivé d'un alcool amylique déviant de — 1°4′, sous une épaisseur de 100 millimètres, une rotation de + 1°45′.

MM. Is. Pierre et Puchot ont obtenu avec un alcool déviant de — 1°2′, un acide valérique qui déviait de + 0°37′ sous une même épaisseur de 100 millimètres.

Enfin, d'après MM. Erlenmeyer et Hell, dans l'oxydation de l'alcool amylique de fermentation, l'alcool actif serait attaqué le premier.

Un mélange d'acide et d'eau en excès bout, régulièrement, entre 99°,8 et 100 degrés, et donne des vapeurs qui se condensent en deux couches : la supérieure est l'acide hydraté, l'inférieure une dissolution aqueuse. MM. Is. Pierre et Puchot ont étudié, avec beaucoup de soin, la distillation des mélanges d'eau et d'acide valérique.

Il se dissout dans 30 parties d'eau à 12 degrés et en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Quand on verse une légère quantité d'eau dans sa solution alcoolique, elle se trouble, mais elle s'éclaircit par une nouvelle addition. Il est très soluble dans l'acide acétique de densité 1,07. Il dissout le camphre et

quelques résines, le phosphore, mais non le soufre, pas même à l'ébullition. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

Toutes les fois qu'on le sépare d'un valérate dissous dans l'eau, on l'obtient sous la forme d'un hydrate huileux, $C^{10}H^{10}O^{4},H^{2}O^{2}$, dont la densité $= 0,950$; cet hydrate bout à une température inférieure à celle de l'acide sec et perd son eau par la chaleur.

D'après les déterminations de Favre et de Silbermann, la chaleur de volatilisation de l'acide valérique, rapportée à un même volume $22^{lit},32$ sous la pression atmosphérique et au poids moléculaire $102 = 10^{Cal},6$. Sa chaleur de combustion à pression constante, état actuel $= 657$ Calories.

La formation de l'acide valérique par oxydation de l'alcool amylique :

$C^{10}H^{12}O^{2} + O^{4} = C^{10}H^{10}O^{4} + H^{2}O^{2}$ (ac. valérique liquide) dégage $131^{Cal},0$ état actuel (Berthelot.)

MODES DE DÉCOMPOSITION ET RÉACTIONS.

La décomposition pyrogénée de l'acide valérique fournit beaucoup de gaz, renfermant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des carbures $C^{2n}H^{2n}$, principalement du propylène, avec un peu d'éthylène et peut-être du butylène. La nature des produits et leur proportion relative varient d'ailleurs avec la température à laquelle on opère (A. W. Hoffmann).

La distillation avec un excès de baryte donne également des produits gazeux, parmi lesquels on rencontre, indépendamment des carbures $C^{2n}H^{2n}$, de l'hydrogène libre et peut-être du gaz des marais.

L'acide sulfurique ordinaire charbonne à chaud l'acide valérique, en dégageant de l'acide sulfureux; concentré, il le dissout et forme probablement une combinaison sulfoconjuguée.

Le chlore le transforme en acides chlorovalériques (Dumas et Stas).

Le brome et l'iode s'y dissolvent sans l'attaquer à froid.

Le courant de la pile agit fort peu sur l'acide valérique qui le conduit mal; mais il décompose le valérate de potassium avec production d'acide carbonique et de dibutyle :

$$2\,C^{10}H^{10}O^{4} + 2\,O = C^{16}H^{18} + 2\,C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Le dibutyle est transformé, par une oxydation secondaire, en butylène et eau, ou en oxyde de butyle, qui avec l'acide valérique donne du valérate de butyle (H. Kolbe).

Soumis à l'oxydation, l'acide isovalérique fournit des résultats qui diffèrent singulièrement, suivant le procédé ou la nature des agents employés.

Si, à l'exemple de MM. Ley et Popoff, on forme d'abord de l'acide valérique bromé, que l'on traite ensuite par l'oxyde d'argent, on obtient un acide α-isoxyvalérique qu'une oxydation ultérieure par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique transforme en acide isobutyrique.

Si au contraire, comme M. Neubauer, on oxyde directement l'acide valé-

rique ordinaire par le permanganate de potasse, il se forme, indépendamment des acides carbonique, acétique et butyrique, une petite quantité d'un corps, que M. Neubauer envisageait comme de l'acide angélique. D'après les travaux de M. von Miller, ce n'est qu'un isomère, l'acide diméthylacrylique, terme ultime de la réaction et dérivant, par perte d'eau, d'un acide β-isoxyvalérique qui se forme d'abord et que l'on peut isoler. Ce dernier est absolument distinct de l'acide α-isovalérique de MM. Ley et Popoff, car d'après les recherches de MM. Schmidt et Sachtleben, il engendre par sa déshydratation un corps neutre, une valérolactide.

Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu attaquent l'acide valérique en donnant une petite quantité de valérate de méthyle (Veiel).

L'acide azotique, même fumant, ne réagit qu'avec une extrême lenteur sur l'acide valérique; après dix-huit jours l'attaque n'est que partielle et les produits formés consistent selon Dessaignes : 1° en acide nitrovalérique qui, d'après ce savant, pourrait bien n'être que de l'acide nitroangélique; 2° en un corps azoté neutre à odeur camphrée; 3° en un acide déliquescent. Selon M. Brodt, qui a vérifié l'exactitude du travail de Dessaignes, le corps déliquescent paraît être identique avec l'acide méthyloxysuccinique $C^{10}H^8O^{10}$ de M. Demarçay.

Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore réagissent sur l'acide valérique en fournissant le chlorure de valéryle ou de l'anhydride valérique (Gerhardt).

Avec le pentasulfure de phosphore, il se produit à chaud de l'acide thiovalérique, liquide d'une odeur insupportable et renfermant probablement $C^{10}H^{10}O^2S^2$ (Ulrich).

Sous l'influence du sulfocyanure de potassium, on obtient du valéronitrile et de la valéramide (Lets).

ISOVALÉRATES.

L'acide valérique est monobasique, il forme des sels neutres qui ont pour formule:

Équiv .... $C^{10}H^9MO^4$.
Atom........ $(C^5H^9O^2)M$ ou $(C^5H^9O)^2M''$.

On connaît aussi des sels basiques et des sels acides, que l'on peut envisager comme des combinaisons d'acide avec le sel neutre.

On obtient les valérates neutres en saturant l'acide valérique par des oxydes ou des carbonates métalliques et évaporant à une douce chaleur.

Ils sont généralement un peu gras au toucher et inodores à l'état sec, mais ils exhalent l'odeur de l'acide valérique, quand ils sont humides. Leur saveur est sucrée, surtout celle des sels à base alcaline. Comme les butyrates, ils jouissent de la propriété de tournoyer à la surface de l'eau.

Les valérates alcalins sont très solubles dans l'eau et même incristallisables; les autres sont moins solubles, mais le sont en général plus à froid qu'à chaud;

ils ont une tendance prononcée à se changer en sels basiques, caractère que MM. Lieben et Rossi ont également observé pour les valérianates normaux.

A la distillation sèche, ils fournissent du valérone et de l'amylène accompagnés d'autres hydrocarbures. Distillés avec des formiates, ils donnent du valéral; avec les acétates, du méthylvaléryle, etc.

Les valérates solubles sont décomposés par le courant de la pile en donnant de l'acide carbonique, du butylène et du valérate de butyle.

Les acides minéraux et beaucoup d'acides organiques (acide acétique, tartrique, citrique, etc.) déplacent l'acide valérique de ses combinaisons salines. L'acide butyrique ne les décompose pas; au contraire, les butyrates chauffés avec de l'acide valérique perdent leur acide butyrique. C'est sur cette propriété que Liebig a fondé une méthode de séparation des deux acides par saturation fractionnée.

D'après M. Vieil, l'acide butyrique déplacerait, au contraire, l'acide valérique. On a admis dès lors comme probable, qu'il se fait un partage entre les deux acides. M. Berthelot a prouvé depuis, par des déterminations thermiques, que ces deux acides se déplacent réciproquement, et partiellement, de leurs combinaisons salines et que la portion d'acide chassée n'est point libre, mais forme un sel diacide.

Un mélange d'acide acétique et d'acide valérique, partiellement neutralisé par la potasse et chauffé, donne naissance à du biacétate de potasse.

Trivalérates.

Quand on dissout, en chauffant, 1 équivalent de certains valérates neutres dans un peu plus de 2 équivalents d'acide valérique, et qu'on abandonne à la cristallisation dans un lieu frais, on obtient des cristaux de trivalérates faciles à purifier. Ils ont pour formule générale $C^{10}H^{10}MO^4(C^{10}H^{10}O^4)^2$.

Ils se décomposent quand on les traite par l'eau tiède, ou lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur seule; de l'acide valérique est mis en liberté.

M. Lescœur a basé sur ces faits un procédé de préparation de l'acide valérique pur. Il suffit de décomposer un de ces sels par l'eau tiède pour voir l'acide, excédant celui du sel monobasique, se séparer et surnager.

On peut encore chauffer le sel sec, d'abord au-dessous de 200 degrés où il passe de l'eau, puis de 200 à 300 degrés où il distille de l'acide valérique que l'on obtient pur par une nouvelle distillation.

Valérate de potassium.

$C^5H^9O^2K$ ou $C^{10}H^9KO^4$ (desséché).

Il est gommeux, incristallisable, fort déliquescent, très soluble dans l'alcool. Il fond à 140 degrés en perdant de l'eau.

Quand on électrolyse, comme l'a fait M. Kolbe, le valérate de potassium, il

s'établit aux deux pôles à la fois un vif dégagement gazeux. On recueille de l'hydrogène, du gaz carbonique et du butylène C^8H^8, sans aucune trace d'oxygène. En même temps on voit se rendre à la surface du liquide une huile douée d'une odeur éthérée agréable. Il reste dans la solution alcaline du carbonate et du bicarbonate de potasse ; ce dernier se sépare pendant l'évaporation sous forme cristalline.

M. Kolbe pense que l'huile, ainsi produite, est un mélange de deux combinaisons : l'une oxygénée qui se décompose sous l'influence de la potasse alcoolique, l'autre hydrocarbonée, qui constitue le dibutyle $C^{16}H^{18}$ et que l'on peut séparer au moyen de l'eau. La partie oxygénée paraît être du valérate de butyle ; du moins, la potasse chauffée avec elle se charge de beaucoup d'acide valérique. La distillation du valérate de potasse avec de l'acide arsénieux donne un liquide qui paraît être l'arséniure de butyle.

Valérate acide de potasse.

$C^{10}H^9KO^4,(C^{10}H^{10}O^4)^2$.

Pour le préparer, il suffit de dissoudre, en chauffant, un équivalent de valérate neutre dans un peu plus de 2 équivalents d'acide valérique et d'abandonner à la cristallisation dans un lieu frais. Les cristaux sont desséchés sur des briques poreuses et finalement soumis à la presse, entre plusieurs doubles de papier à filtrer (Lescœur).

Valérate de soude.

$C^5H^9NaO^2$ ou $C^{10}H^9NaO^4$.

La solution de ce sel, évaporée à consistance de sirop, se prend par l'évaporation spontanée dans l'air sec, à 32 degrés, en une masse cristalline, semblable à des choux-fleurs et extrêmement déliquescente. Il fond à 140 degrés, et se dissout aisément dans l'eau et l'alcool.

Le brome transforme déjà à froid, plus vite à chaud et rapidement au soleil, le valérianate de sodium en acide carbonique et bromure de butylène accompagné d'une petite quantité de ses produits de substitution (Chapmann et Miles Smith).

Valérate acide de soude.

$C^{10}H^9NaO^4,(C^{10}H^{10}O^4)$.

S'obtient comme le sel correspondant de potasse (Lescœur).

Valérate d'ammoniaque.

$C^{10}H^9(AzH^4)O^4$.

En saturant l'acide valérique pur par du gaz ammoniac, on obtient des cristaux prismatiques, très déliquescents, de valérate. On peut encore le préparer en sursaturant l'acide valérique aqueux par de l'ammoniaque et concentrant; mais une partie de l'ammoniaque se dégage pendant l'évaporation et il reste un sirop acide, qu'une nouvelle addition d'ammoniaque fait prendre en une masse d'aiguilles radiées. Ce sel se produit dans la putréfaction des matières organiques et en particulier dans celle du fromage. Il est très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool. Chauffé avec l'anhydride phosphorique, il donne du valéronitrile.

Suivant M. Berthelot, le valérate d'ammoniaque commercial, usité en thérapeutique, est un sel acide :

$$C^{10}H^9(AzH^4)O^4,2\,C^{10}H^{10}O^4.$$

Valérate de thallium.

$C^{10}H^9TlO^4$.

Présente la plus grande analogie avec l'acétate; comme lui, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool (Kuhlmann).

Valérate de baryte.

$$(\text{C}^5H^9O^2)^2Ba + 2H^2O \quad \text{ou} \quad C^{10}H^9BaO^4 + 2\,Aq.$$

On le forme en neutralisant par la baryte l'acide valérique; par évaporation spontanée, on obtient des prismes transparents, brillants, très friables et croquant sous la dent, solubles dans 2 parties d'eau à 15 degrés et dans 1 partie à 20 degrés. Ce sel possède à un haut degré la propriété de tournoyer à la surface de l'eau. Il s'effleurit dans l'air à 25 degrés, en perdant 2 à 2,5 pour 100 d'eau. Il se dissout difficilement dans l'alcool absolu. La solution aqueuse et étendue dépose peu à peu, au contact de l'air, du carbonate de baryte et prend l'odeur de l'acide valérique. Jusque vers 250 degrés le valérate de baryte ne perd que son eau de cristallisation, mais au delà il laisse dégager d'une manière continue un gaz inflammable ; puis il distille en même temps quelques gouttelettes d'un liquide très odorant. Au rouge sombre les produits liquides sont plus abondants, et il reste dans la cornue du carbonate de baryte légèrement charbonneux. La portion liquide se compose en grande partie d'hydrure de valéryle, $C^{10}H^{10}O^2$, mêlé d'une très petite quantité de valérone (Chancel).

C'est le sel de baryte qui a servi à Stalmann, ainsi qu'à Erlenmeyer et Hell, à différencier l'acide valérique inactif de l'actif ou méthyléthylacétique. Le sel du

premier acide constitue, en effet, des cristaux jouissant des propriétés que nous venons de décrire ; le sel du second est une masse sirupeuse, soluble en toutes proportions dans l'eau, et complètement incristallisable (Stalman).

D'après Erlenmeyer et Hell, en faisant cristalliser le sel de l'acide inactif par évaporation sur l'acide sulfurique, ou par refroidissement de la solution saturée à chaud, on obtient des lamelles allongées ou larges, tricliniques, anhydres; 100 parties d'eau dissolvent, à 22 degrés, 49 parties du sel dérivé du cyanure d'isobutyle ; à 18 degrés, 46 parties du sel de l'acide de la valériane ; à 18 degrés, 48,4 parties du sel de l'alcool inactif. 100 parties d'alcool absolu dissolvent, à la température de 19°,5, 3,3 parties du premier sel; 2,7 parties du second, et 3,5 parties du troisième.

Valérate de strontium.

$C^{10}H^9SrO^4$ ou $(C^5H^9O^2)^2Sr$.

En évaporant doucement la solution aqueuse, on l'obtient en tables quadratiques très solubles dans l'eau et l'alcool et qui s'effleurissent à l'air sec.

La solution alcoolique brûle avec une flamme rouge cramoisi. Le sel préparé par le carbonate de strontiane et l'acide naturel cristallise mieux que celui obtenu avec l'acide artificiel. Il éprouve, ainsi que le valérate de baryte, une légère décomposition à 100 degrés.

On n'a pas observé de différence bien caractéristique entre le sel de l'acide inactif et celui de l'actif; ce dernier cristallise peut-être plus difficilement.

Valérate de chaux.

$(C^5H^9O^2)^2Ca + H^2O$ ou $C^{10}H^9CaO^4 + 1/2 H^2O^2$.

La solution de l'acide valérique, saturée par du carbonate de chaux, donne par une douce évaporation, des prismes groupés en étoiles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool ordinaire bouillant, peu solubles dans l'alcool absolu.

Ce sel est anhydre à 130 degrés, il se ramollit à 140 degrés et fond à 150 degrés; mais alors il commence à se décomposer. Un mélange de 6 parties de valérate calcique et de 1 partie de chaux vive donne, par la distillation sèche, un mélange de valérone et de valéral.

D'après Barone, le valérate de chaux se dépose, par évaporation à la température ordinaire, en cristaux renfermant $3H^2O$.

Selon M. Schmidt et Sachtleben, le sel obtenu avec l'acide valérique dérivé du cyanure d'isobutyle contient la même quantité d'eau de cristallisation, il est légèrement efflorescent et plus stable que le sel correspondant de l'acide normal.

Valérate de magnésie.

Une solution d'acide valérique saturée par le carbonate de magnésie abandonne, par évaporation lente, des prismes transparents, groupés en faisceaux, d'une saveur sucrée. Ce sel se ramollit à 140 degrés, et perd ensuite tout son acide en noircissant. Il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Valérate d'alumine.

Quand on mélange du valérate de potasse avec du sulfate d'alumine, ou qu'on introduit de l'alumine dans une solution chaude d'acide valérique, on obtient ce sel sous forme de flocons blancs, insolubles dans l'eau et dans l'acide valérique aqueux.

Valérate de zinc.

$(C^5H^9O^2)^2Zn$ ou $C^{10}H^9ZnO^4$.

Le zinc se dissout lentement dans l'acide valérique en dégageant de l'hydrogène. Lorsqu'on sature, à chaud, de l'acide valérique étendu par du carbonate de zinc humide, et qu'on évapore à cristallisation, on obtient ce sel on paillettes nacrées, anhydres, semblables à l'acide borique, inaltérables à l'air et rougissant le tournesol. On le prépare aussi en mélangeant un sel de zinc avec le valérate de soude.

Il se dissout dans 50 parties d'eau froide et dans 40 parties d'eau bouillante; dans 17,5 parties d'alcool froid et dans 16,7 parties d'alcool bouillant (Duclou).

D'après Wittstein, dans 90 parties d'eau froide; dans 60 parties d'alcool froid, à 80 pour 100; dans 500 parties d'éther froid et 200 d'éther bouillant.

On obtient un hydrate $(C^5H^9O^2)^2Zn + 12H^2O$ en mélangeant des quantités équivalentes d'acide valérique et de carbonate de zinc, récemment précipité, avec une petite quantité d'eau et séchant à une douce chaleur. Cet hydrate ne diffère pas, en apparence, du sel anhydre et perd toute son eau de cristallisation à 100 degrés; il se dissout dans 44 parties d'eau froide et sa solution donne des cristaux de sel anhydre (Stalmann).

Le valérate de zinc préparé, par MM. Erlenmeyer et Hell, à l'aide de l'acide valérique dérivé du cyanure d'isobutyle a pour formule :

$$C^{10}H^9ZnO^4 + H^2O^2.$$

Une ébullition prolongée décompose la solution de valérate de zinc en sous-sel insoluble et en sel acide soluble. Lorsqu'on maintient le valérate de zinc à la température de 250 degrés, il distille un liquide huileux qui se solidifie dans le récipient et prend l'aspect de la paraffine. Ce produit paraît être le sel anhydre (Larocque).

En traitant par l'ammoniaque le valérate de zinc, Lutzchak a obtenu une combinaison, dont la composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{9}ZnO^{4},AzH^{3}$.

Le valérianate de zinc, mis en usage en France par Devay, est employé en médecine comme antispasmodique ; le sel du commerce est quelquefois souillé, accidentellement ou frauduleusement, par du butyrate de zinc.

Valérate de cadmium.

Paillettes solubles dans l'eau et l'alcool, entièrement semblables au sel de zinc.

Valérate d'urane.

Sel jaune, gommeux, fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Valérate de bismuth.

La solution du nitrate de bismuth précipite le valérate de soude ; d'après Righini, on obtiendrait ainsi un sous-valérate de bismuth. Pour préparer ce sel, on chauffe dans une capsule de l'acide azotique légèrement étendu, et l'on y fait dissoudre, par portions successives, du bismuth pur bien divisé ; on filtre, et l'on ajoute une dissolution de valérate de soude jusqu'à ce que la décomposition soit complète. Le valérianate blanc, lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve, doit être conservé dans des flacons bien bouchés à l'abri de la lumière (Duflos).

Duflos attribue au valérate de bismuth la formule $C^{20}H^{44}Bi^{6}O^{19}$ en atomes ; qu'on peut écrire :

$$(C^{5}H^{9}O^{2})^{4}Bi^{6}(OH)^{8}O^{3}\ ?.$$

Schacht qui avait d'abord contesté la formule de Duflos a vérifié depuis son exactitude.

Valérate de nickel.

C'est une poudre verte, soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en dissolvant le carbonate de nickel dans une solution d'acide valérique et en traitant par l'alcool l'huile verte qui s'est séparée.

Valérate de cobalt.

Lorsqu'on évapore la solution de carbonate de cobalt dans l'acide valérique, elle se recouvre d'une pellicule rouge et se dessèche en une masse diaphane violacée. Si l'on abandonne la solution sirupeuse à l'évaporation spontanée, à une basse température, elle dépose des prismes violacés, transparents, inaltérables à l'air, fort solubles dans l'eau et l'alcool, selon Davis.

Valérate ferreux.

On obtient un valérate ferreux, en dissolvant le fer dans l'acide valérique il y a dégagement d'hydrogène.

Valérates ferriques.

On peut les obtenir en dissolvant de l'hydrate ferrique dans l'acide valérique, etc. D'après Wittstein, il existerait un sel ayant pour formule en équivalents :

$$(Fe^2O^3)^3,(C^{10}H^9O^3)^7,2HO.$$

Ludwigg aurait réussi à former les trois sels suivants, en équivalents :

$$Fe^2O^3(C^{10}H^9O^3)^2,$$
$$Fe^2O^3(C^{10}H^9O^3)^3,$$
$$(Fe^2O^3)^6(C^{10}H^9O^3)^5.$$

Mais tous ces travaux mériteraient d'être repris.

Valérate de manganèse.

$$C^{10}H^9MnO^4 + 2\,H^2O^2\ ?$$

Lorsqu'on fait dissoudre le carbonate de manganèse dans l'acide valérique, on obtient une solution qui dépose, par évaporation spontanée, des tables rhomboïdales, brillantes, grasses au toucher et fort solubles dans l'eau, contenant 2 molécules d'eau.

Valérate de cuivre.

$$C^{10}H^9CuO^4 + HO.$$

On sature l'acide valérique par le carbonate de cuivre, et la solution concentrée laisse déposer des prismes clinorhombiques, verts, solubles dans l'eau et l'alcool.

Larocque et Huraut ont tiré de certains caractères de ce sel un moyen de distinguer l'acide valérique de l'acide butyrique. On verse de l'acide valérique concentré, en léger excès, dans une solution d'acétate de cuivre; on ne constate d'abord aucun changement sensible, mais par l'agitation, l'acide se transforme en gouttelettes verdâtres, d'apparence huileuse, qui viennent s'attacher en partie aux parois du vase. Ces gouttelettes sont du valérate de cuivre anhydre et persistent pendant quelques minutes, mais elles se convertissent bientôt, en s'hydratant, en une poudre cristalline d'un bleu verdâtre. Dans les mêmes con-

ditions l'acide butyrique, versé dans une solution d'acétate de cuivre, y produit immédiatement un précipité blanc bleuâtre, qui en trouble la transparence (Alth, Schabus).

Valérate de plomb.

1° *Sel neutre*, $(C^{10}H^9O^4)Pb$ (cristallisé). — Il se présente sous la forme d'une masse gluante, quand on évapore rapidement la solution de l'oxyde de plomb dans l'acide valérique. Si l'évaporation est effectuée dans le vide, le sel s'obtient alors en lames brillantes, fusibles, fort solubles dans l'eau. Dans l'acétate de plomb, l'acide valérique produit un dépôt blanc, et comme huileux, de valérate de plomb.

2° *Sous-sel*, $(C^{10}H^9O^4)Pb,2PbO$ (desséché). — Lorsqu'on verse de l'acide valérique sur du massicot, réduit en poudre fine et en excès, il se produit une élévation de température ; on reprend la masse par l'eau froide, on sépare l'excès de massicot et l'on fait évaporer dans le vide ; on a ainsi de petites aiguilles brillantes, groupées en demi-sphères, infusibles, et peu solubles dans l'eau.

Valérates de mercure.

Une solution d'acide valérique, concentrée et bouillante, dissout l'oxyde mercureux en petite quantité et donne, par refroidissement, des aiguilles de valérate mercureux.

L'oxyde mercurique se dissout à chaud dans l'acide valérique sec en produisant une huile, qui se prend par refroidissement en une masse pâteuse. Dissoute dans l'eau bouillante, elle abandonne par refroidissement des aiguilles incolores, que l'on peut obtenir également par le mélange de dissolutions de valérate de potasse et de sulfate ou de chlorure mercurique.

Valérate d'argent.

$C^5H^9O^2Ag$ ou $C^{10}H^9O^4Ag$.

Quand on ajoute de l'azotate d'argent à une dissolution d'un valérate alcalin, on obtient un précipité blanc et caillebotté, qui devient peu à peu cristallin. La solution aqueuse de ce sel le dépose par la concentration, sous forme de paillettes douées d'un éclat métallique, car ce sel noircit promptement à la lumière. 100 parties d'eau, à 20 degrés, dissolvent 0,186 du sel obtenu au moyen de l'acide inactif; il est sous forme d'aiguilles dendritiques ou en lames tricliniques (Dumas et Stas, Erlenmeyer et Hell).

D'après MM. Conrad et Bischoff, 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 0^{gr},190 du sel d'argent préparé avec l'acide dérivé de l'acide isopropylmalonique.

Valérocrotonate de chaux.

Berendes et Schmidt, en saturant par la chaux le produit de la distillation sèche de l'huile de croton, ont obtenu un sel formé par la combinaison d'un équivalent de valérate de chaux avec 1 équivalent de crotonate. Le même composé se produit par l'action de la chaux sur le mélange des deux acides. Il contient 25 à 26 pour 100 d'eau.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ISOVALÉRIQUE.

ACIDES CHLOROVALÉRIQUES.

1° *Acide monochlorovalérique.*

Equiv........... $C^{10}H^{9}ClO^{4}$.
Atom........... $C^{5}H^{9}ClO^{2} = (CH^{3})^{2}CH - CHCl - CO^{2}H$.

Pour préparer cet acide, M. Schlebusch mélange, à l'abri de la lumière et en évitant toute élévation de température, molécules égales de valérate de sodium et d'acide hypochloreux en solution aqueuse :

$$C^{10}H^{10}O^{4} + ClO^{2}H = C^{10}H^{9}ClO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Il se forme aussi par le contact prolongé pendant plusieurs semaines de ce valérate avec l'hypochlorite de soude (Schlebusch), et par l'action de l'acide azotique sur la monochlorhydrine de l'amylène (Henry).

On n'a pas pu le séparer complètement de l'acide valérique, car il se décompose à la distillation.

2° *Acide trichlorovalérique.*

(Acide chlorovalérisique de Dumas et Stas.)

Équiv........... $C^{10}H^{7}Cl^{3}O^{4}$.
Atom............ $C^{5}H^{7}Cl^{3}O^{2}$.

On l'obtient, d'après Dumas et Stas, lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur l'acide valérique soustrait à l'action directe des rayons solaires. La réaction étant d'abord très vive, il importe de refroidir ; quand elle s'est calmée, on continue à faire passer du chlore, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide chlorhydrique, en ayant soin d'élever la température jusqu'à 50-60 degrés. On chasse l'excès de chlore, en faisant passer un courant de gaz carbonique sec dans le liquide porté à 60-80 degrés.

C'est un corps semi-fluide, transparent, plus dense que l'eau, sans odeur, mais d'une saveur âcre et brûlante, produisant une tache blanche sur la langue.

Refroidi à — 18 degrés, il perd encore de sa fluidité, mais sans se prendre en masse; à 30 degrés, il est très fluide. Il se décompose à 110-120 degrés, en dégageant du gaz chlorhydrique.

L'eau se combine instantanément avec lui pour donner un liquide fluide et dense, mais peu odorant; le vide sec, à 100 degrés, ne peut enlever la totalité de l'eau combinée.

La solution aqueuse *récente* ne précipite pas le nitrate d'argent, l'hydrate donne au contraire un précipité, soluble en entier dans l'acide nitrique (Dumas et Stas).

A froid, les alcalis dissolvent l'acide trichlorovalérique, les acides le précipitent intact de ces dissolutions.

3° *Acide tétrachlorovalérique.*

(Acide chlorovalérosique de Dumas et Stas.)

Équiv.......... $C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4}$.
Atom........... $C^{5}H^{6}Cl^{4}O^{2}$.

Dumas et Stas l'ont préparé en faisant passer du chlore, jusqu'à refus, dans de l'acide valérique sec exposé aux rayons du soleil, d'abord à froid, puis à 60 degrés. L'excès de chlore a été expulsé par un courant de gaz carbonique.

C'est un corps semi-fluide, plus dense que l'eau, inodore, d'une saveur brûlante, un peu amère.

Il ne solidifie pas à — 18 degrés et reste inaltéré à 150 degrés, mais il se détruit à température plus élevée avec production d'acide chlorhydrique.

Il décompose les carbonates alcalins.

L'alcool et l'éther le dissolvent, et ces dissolutions précipitent le nitrate d'argent. Mis en contact avec l'eau, il s'y combine en produisant un hydrate liquide $C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4}+H^{2}O^{2}$, qui s'altère au bout de quelques jours, car il renferme alors un peu d'acide chlorhydrique; refroidi à — 18 degrés, il se trouble parce qu'il abandonne son eau d'hydratation. Sa dissolution aqueuse récente ne précipite pas le nitrate *acide* d'argent.

Tétrachloravolérates.

Les tétrachlorovalérates alcalins sont très solubles dans l'eau, leur saveur est âcre et amère; un excès d'alcali les décompose avec formation de chlorure de potassium et d'une matière brunâtre. Le sel de potasse ressemble au valérate. Les acides énergiques mettent en liberté l'hydrate tétrachlorovalérique. Tous les tétrachlorovalérates métalliques sont à peu près insolubles.

Tétrachlorovalérate d'argent. — Obtenu en précipitant le sel d'ammoniaque par le nitrate d'argent.

Sel blanc, cristallin, un peu soluble dans l'eau, et complètement dans l'acide nitrique; il se décompose avec formation de chlorure d'argent noir quand la décomposition s'opère à la lumière, blanc quand elle a lieu à l'obscurité; il se produit en même temps un corps tachant le papier, qui doit avoir pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^4$? (Dumas et Stas).

ACIDE BROMOVALÉRIQUE.

Équiv........... $C^{10}H^9BrO^4$.
Atom............ $C^5H^9BrO^2 = (CH^3)^2CH - CHBr - CO^2H$.

Il a été préparé par Cahours en faisant réagir le brome sur l'acide valérique ordinaire, à la température de 140-150 deg rés. M. Borodine avait cru obtenir dans l'action du brome sur le valérate d'argent de l'acide bromovalérique, il a reconnu plus tard que c'était un valérate de brome, produit analogue à l'acétate de chlore de M. Schützenberger.

Ley et Popoff l'ont obtenu par l'action du brome sur l'acide isovalérique.

L'acide bromovalérique est un liquide incolore, bouillant de 220 à 230 degrés, sans se décomposer notablement, d'après Cahours; Fittig et Clark disent, au contraire, qu'il s'altère à la distillation en donnant de l'acide bromhydrique, de l'acide valérique et un résidu charbonneux.

Traité par une dissolution alcoolique de gaz ammoniac, il donne du bromhydrate d'ammoniaque et de l'acide amidovalérique, homologue du glycocolle.

La même réaction se produit à 100 degrés sous l'influence prolongée, vingt-quatre heures, d'une dissolution aqueuse concentrée d'ammoniaque (Fittig et Clark).

MM. Hell et Urech ont étudié la vitesse de substitution du brome dans un acide valérique dérivé d'un alcool amylique de fermentation; ce dernier, d'après son pouvoir rotatoire, devait renfermer 60 pour 100 d'inactif et 40 pour 100 d'actif.

Les sels de l'acide bromovalérique sont très solubles, incristallisables et peu stables.

ACIDE NITROVALÉRIQUE.

Équiv.......... $C^{10}H^9(AzO^4)O^4$.
Atom .... $C^{10}H^9(AzO^2)O^2$.

Dessaignes l'a obtenu en faisant chauffer, pendant dix-huit jours, l'acide valérique naturel ou artificiel avec de l'acide azotique monohydraté. Dans cette réaction beaucoup d'acide valérique reste inaltéré, et il se produit, outre l'acide nitrovalérique qui est le corps le plus abondant, une matière cristalline azotée à odeur de camphre et un acide déliquescent.

On distille le mélange contenu dans la cornue, jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses, puis on concentre le résidu sur un feu doux, dans une capsule, jusqu'à consistance sirupeuse; il se forme à la longue des cristaux minces, que l'on comprime entre des papiers et qu'on purifie par cristallisation.

Le produit de la distillation contient une huile acide d'abord, mais qui diminue beaucoup et devient neutre par des lavages.

L'acide nitrovalérique cristallise en belles tables rhomboïdales, souvent imbriquées, qui commencent à se sublimer à 100 degrés, mais dont le point d'ébullition est bien plus élevé; il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et susceptible de tournoyer à la surface de l'eau froide (Dessaignes).

Cet acide se forme, encore, dans l'action de l'acide azotique concentré sur la caprone obtenue par la distillation sèche du caproate de baryte. Le nitrovalérate d'argent, $C^{10}H^{9}(AzO^{4})AgO^{4}$, provenant de cet acide a été analysé. Il se produit en même temps des acides caproïque et oxalique (Brazier et Gossleth, Schmidt).

Nitrovalérate de baryte. — Sel soluble.

Nitrovalérate de chaux. — Cristallise en aiguilles.

Nitrovalérate ferrique. — Précipité ressemblant au succinate de la même base.

Nitrovalérate de plomb. — Très soluble, cristallise en prismes fins.

Nitrovalérate d'argent. — Précipité léger, soluble dans l'eau bouillante, cristallise par refroidissement en prismes fins et brillants.

D'après Dessaignes lui-même, il se peut que l'acide nitrovalérique ne soit que de l'acide nitroangélique.

ANHYDRIDE VALÉRIQUE.

Équiv.......... $C^{20}H^{18}O^{6}$.
Atom.......... $(C^{5}H^{9}O)^{2}O$.

On le prépare en arrosant du valérate de potasse sec avec de l'oxychlorure de phosphore. La réaction s'établit immédiatement avec une grande élévation de température; si l'on a pris les proportions indiquées par la théorie (6 équivalents de sel pour 1 équivalent d'oxychlorure), l'oxychlorure disparaît entièrement et l'on obtient une masse saline imprégnée d'une substance huileuse qui n'est autre que l'anhydride.

Pour le purifier, on traite la masse par une solution étendue de carbonate de potasse, puis on le reprend par l'éther exempt d'alcool. La solution éthérée, séchée par le chlorure de calcium, est évaporée au bain-marie.

Si l'on opère dans une cornue, dans le but d'extraire directement l'anhydride par distillation, il faut employer un léger excès d'oxychlorure, afin d'éviter que le valérate de potasse inattaqué ne vienne ajouter les produits de sa décomposition par la chaleur. Dans tous les cas, il est nécessaire de reprendre le produit distillé par une solution alcaline et par l'éther.

L'anhydride valérique est une huile limpide, douée d'une assez grande mobilité; densité $= 0,934$ à 15 degrés. Il possède une odeur de pommes assez agréable quand il vient d'être préparé; mais il communique aux mains, après quelque temps, une odeur insupportable d'acide valérique. Sa vapeur irrite les yeux et provoque la toux.

Exposé à l'air humide, il se convertit lentement en acide valérique. Sa transformation en valérianate n'exige que quelques minutes avec une dissolution de potasse bouillante; elle est instantanée avec la potasse fondue.

Son point d'ébullition paraît situé vers 215 degrés, la majeure partie du liquide passe à cette température; vers la fin de la distillation, le thermomètre monte à 220 degrés, et il reste un léger résidu brun; densité de vapeur $= 6,23$, théorie : 6,42 (Chiozza).

PEROXYDE D'ISOVALÉRYLE.

Équiv.......... $C^{20}H^{18}O^{8}$.
Atom........... $(C^{5}H^{9}O)^{2}O^{2}$.

Il se produit, selon Brodie, lorsqu'on fait réagir le peroxyde de baryum sur l'anhydride valérique. On mélange dans un mortier des quantités équivalentes des deux substances, puis on isole le peroxyde formé en agitant, avec de l'éther, l'eau dans laquelle il est, à la fois, en suspension et dissous.

C'est un liquide oléagineux, dense, qui détone légèrement quand on le chauffe.

CHLORURE DE VALÉRYLE.

Équiv.......... $C^{10}H^{9}O^{2}Cl$.
Atom.......... $C^{5}H^{9}OCl = (CH^{3})^{2}CH - CH^{2}COCl$.

Ce corps peut être préparé en traitant par l'oxychlorure de phosphore, en excès, un valérate alcalin (Gehrardt).

M. Béchamp l'obtient en versant du trichlorure de phosphore sur de l'acide valérique placé dans une cornue que l'on chauffe, d'abord à 80 degrés et finalement à 100 degrés, pour compléter la réaction. On distille ensuite pour isoler le chlorure qui bout à 115-120 degrés sous la pression de 750 millimètres; sa densité est 1,005 à $+ 6$ degrés. D'après M. Brühl, il bout à 113°,5-114°,5, pression $725^{mm},7$, et il a pour poids spécifique à 20 degrés : 1,0277 (rapporté à l'eau à 4 degrés).

Chaleur dégagée dans la décomposition par l'eau :

$$C^{10}H^{9}O^{2}Cl \text{ (liq.)} + H^{2}O^{2} \text{ (gazeux)} = C^{10}H^{10}O^{4} \text{ (liq.)} + HCl \text{ (gazeux)}.$$

Acide provenant de la valériane : $12^{Cal},66$.
Acide provenant de l'oxydation de l'alcool amylique : 13,45.
(Louguinine.)

Bromure de valéryle.

Chaleur dégagée dans la décomposition par l'eau :

$$C^{10}H^{9}O^{2}Br \text{ (liq.)} + H^{2}O^{2} \text{ (gazeux)} = C^{5}H^{10}O^{2} \text{ (liq.)} + HBr \text{ (gazeux)}.$$

Acide de la valériane : $12^{Cal},580$.
Acide de l'alcool amylique : $12^{Cal},600$ (Louguinine).

3.

ACIDE MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE

(actif et inactif).

Équiv.............. $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{2}H^{2},C^{4}H^{4},C^{4}H^{4},(O^{4})$.
Atom................ $C^{5}H^{10}O^{2} = {CH^{3} \atop C^{2}H^{5}} \rangle CH - COOH$.

MM. Erlenmeyer et Hell l'ont obtenu les premiers en oxydant, par l'acide chromique, l'alcool amylique actif de fermentation et l'ont considéré comme de l'acide méthyléthylacétique.

L'alcool amylique actif, d'abord séparé de l'inactif par le procédé de Pasteur, c'est-à-dire en se basant sur la différence de solubilité des amylsulfates de baryte, était oxydé dans un appareil à reflux, à l'ébullition, par une solution aqueuse d'acide chromique à 5 pour 100.

Ils ont oxydé pareillement, et comme terme de comparaison, l'alcool inactif de fermentation, l'alcool inactif de la valériane et celui que l'on dérive du cyanure d'isobutyle et de l'alcool amylique normal. Ce travail considérable se trouve résumé dans un tableau que nous donnons à la fin de la description des divers acides valériques.

L'acide valérique préparé avec l'alcool amylique actif de fermentation dévie le plan de polarisation de la lumière $+48°,7$ pour une longueur de 50 centimètres.

Par ses autres propriétés, il se rapproche beaucoup des acides dérivés de la

valériane, de l'alcool inactif de fermentation, et du cyanure d'isobutyle, que nous avons déjà décrits. Il a pour densité 0,9507 à zéro; 0,9343 à 19°,5; il bout à 172°,5-173°,5 (corrigé), pression 721 millimètres, c'est-à-dire à 1°,5 au-dessous de ces acides inactifs (et non à 5 degrés au-dessous comme l'avait annoncé M. Pedler). Toutefois il s'en distingue, en dehors du pouvoir rotatoire, par son sel de baryte qui est extrêmement soluble et incristallisable.

Cet acide valérique étant dès lors distinct des trois autres isomères, dont la constitution est connue : acides propylacétique, isopropylacétique, triméthylacétique, MM. Erlenmeyer et Hell l'ont envisagé, par exclusion, comme le quatrième et dernier terme prévu par la théorie, c'est-à-dire comme acide méthyléthylacétique.

Tous les travaux ultérieurs sont venus confirmer cette hypothèse.

Toutefois, les tentatives de Hell, pour introduire un groupe méthyle, C^2H^3, à la place de l'iode ou du brome dans la molécule de l'acide bromo ou iodobutyrique et reproduire ainsi l'acide méthyléthylacétique, sont demeurés sans succès.

M. Saur est parvenu, néanmoins, à faire la synthèse de cet acide en partant du sodium diacétate d'éthyle, qu'il convertit d'abord, par l'action de l'iodure de méthyle, en méthyldiacétate d'éthyle; ce dernier, distillé avec de l'éthylate de sodium, se transforme en méthyléthylacétate d'éthyle :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle CH - CO - OC^2H^5,$$

dont on isole l'acide par les procédés connus.

Ainsi obtenu, il bout à 173 degrés, comme l'acide actif dérivé de l'alcool actif, il donne un sel de baryte incristallisable et possède ses autres propriétés. Mais il se distingue en ce qu'il est dénué de pouvoir rotatoire.

Ainsi se trouve confirmée l'hypothèse d'Erlenmeyer et Hell.

M. Eltekoff forme l'acide méthyléthylacétique au moyen de l'amylène commercial monobroné. Ce corps, traité par la potasse alcoolique, engendre un éther valérylique, $C^5H^9(C^2H^5O)$, dont il représente la constitution par la formule suivante en atomes :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle C = CH(C^2H^5O) = C^5H^9(C^2H^5O).$$

Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué au centième, celui-ci donne naissance à un aldéhyde qui s'oxyde rapidement à l'air et se transforme en acide méthyléthylacétique.

L'acide éthylméthylmalonique, chanffé à 180 degrés, se change en acides carbonique et méthyléthylacétique inactif bouillant à 173 degrés (Conrad et Bischoff).

Erlenmeyer et Hell (mémoire cité) ont préparé, en oxydant la leucine, un acide valérique présentant les propriétés de l'actif, mais qui ne dévie le plan de polarisation de la lumière que de + 17 degrés dans un tube de 50 centimètres. Peut-être se forme-t-il dans la réaction une certaine quantité d'acide inactif.

Ascher, en hydrogénant l'acide angélique, c'est-à-dire en chauffant cet acide

pendant huit heures, à 180-200 degrés, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, a obtenu un acide valérique dont la constitution était restée indéterminée. Mais les expériences de M. Demarçay ayant démontré que l'acide angélique, chauffé pendant une dizaine d'heures à 185 degrés, se transforme en son isomère l'acide méthylcrotonique, M. Schmidt a repris les expériences d'Ascher, à la fois sur les acides angélique et méthylcrotonique, et a démontré qu'ils se transforment en un produit unique, l'acide méthyléthylacétique.

Dans un travail antérieur avec Bérendes, Schmidt avait établi que l'acide tiglique, extrait de l'essence de camomille romaine, conduit au même résultat; mais on sait depuis que l'acide tiglique n'est que de l'acide méthylcrotonique.

Enfin, M. Muller a extrait de l'angélique (*Angelica archangelica*) un acide valérique dont le sel de baryte est gommeux. Il doit être identique avec les précédents.

Propriétés. — En résumant ce que nous venons de dire des acides méthyléthylacétiques de diverses provenances, on voit qu'ils peuvent être considérés comme identiques et qu'ils se rapprochent beaucoup des autres acides valériques; ils s'en distinguent nettement par l'extrême solubilité de leur sel de baryte, qui est incristallisable.

La densité de l'acide méthyléthylacétique à l'état liquide, à zéro $= 0{,}9507$ et à $19°{,}5 = 0{,}9343$, eau à 4 degrés $= 1$ (Erlenmeyer et Hell); à 24 degrés $= 0{,}937$ (Saur), rapportée à l'eau à 17°,5.

Volume :

$$V_t = V_0(1 + 0{,}0009431t + 0{,}000016147t^2 + 0{,}000000001458t^3).$$

Son point d'ébullition est situé à 172°,5-173°,5 (corrigé) sous la pression de 721 millimètres (Erlenmeyer et Hell), à 173 degrés (Saur), à 173-175 degrés (Bérendes et Schmidt).

L'acide métyléthylacétique, préparé par voie de synthèse, est sans action sur la lumière polarisée, tandis que celui qui a été obtenu avec l'alcool amylique actif dévie le plan de polarisation de + 48°,7 pour une colonne de 50 centimètres de longueur.

L'acide provenant de la leucine naturelle inactive est de même actif, il dévie le plan de polarisation de + 17 degrés dans les mêmes conditions.

Les acides méthyléthylacétiques actifs portés à la température de 250 degrés, pendant un quart d'heure, avec quelques gouttes d'acide sulfurique, se transforment en un acide inactif dont le sel de baryte, chose singulière, est incristallisable comme celui de l'actif (Erlenmeyer et Hell). Peut-être ne s'est-il formé là qu'un acide inactif par compensation.

L'action oxydante du permanganate de potasse sur l'acide valérique de fermentation avait fourni à Neubauer de l'acide angélique. Cette expérience, reprise par von Miller, a montré que le corps obtenu dans ces conditions est de l'acide méthylcrotonique $C^{10}H^8O^4$, isomère de l'acide angélique fondant à 69°,5. Cette formation correspond à l'oxydation de l'acide méthyléthylacétique.

D'après cet auteur, il se formerait un hydroxacide qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, perdrait de l'eau et se convertirait en acide méthylcrotonique.

SELS.

Les sels de l'acide actif présentent les mêmes propriétés que ceux de l'acide isovalérique inactif, à l'exception du sel de baryte qui, très soluble dans l'eau, ne peut être obtenu cristallisé (Stalmann, Erlenmeyer et Hell, Saur).

D'après MM. Conrad et Bischoff, le sel de calcium renferme cinq molécules d'eau qu'il perd sur l'acide sulfurique; le sel de baryum est gommeux, et 100 grammes d'eau dissolvent, à 20 degrés, 1gr,15 de sel d'argent.

COMPOSÉS BROMÉS ET IODÉS DE L'ACIDE MÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE

Les composés bromés et iodés de l'acide méthyléthylacétique ont été obtenus indirectement par l'addition du brome, ou de l'acide iodhydrique, à l'acide angélique ou à son isomère l'acide méthylcrotonique.

Acide dibromovalérique (*dibromométhyléthylacétique*).

$C^{10}H^8Br^2O^4$.

L'acide tiglique provenant de l'huile de croton et l'acide méthylcrotonique, qui ne sont qu'une même substance, se transforment par l'action du brome, sous l'influence de la chaleur, en un liquide huileux qui peut rester plusieurs semaines sous l'eau sans altération. Ce produit, traité par l'acide sulfurique, donne une masse cristalline, rayonnée, qui d'après son analyse est de l'acide dibromovalérique.

Le point de fusion de cette substance est situé à 82 — 83 degrés (Bérendes et Schmidt), à 83°-83°,5 (Fittig), à 77 degrés (Jaffé, composé obtenu avec l'acide angélique).

En solution alcoolique, elle est décomposée par le nitrate d'argent avec formation de bromure d'argent (E. Schmidt).

Acides monoiodovalériques.

$C^{10}H^9IO^4$.

M. Schmidt a préparé deux acides répondant à cette composition : l'acide iodhydrométhylcrotonique et l'acide iodhydroangélique.

Il opère de la façon suivante : Dans un flacon bouché, on ajoute à 10 parties d'acide iodhydrique (densité = 1,96) 1 partie d'acide méthylcrotonique; on refroidit le mélange à zéro, puis on verse encore de l'acide iodhydrique

jusqu'à saturation. Après quelques heures de repos, il se forme une masse cristallisée qui, essorée et séchée, constitue l'acide presque pur.

L'acide angélique est traité de la même façon.

L'acide iodhydrométhylcrotonique cristallise en petites lamelles fines et brillantes, fondant à 86°,5 ; tandis que l'acide iodhydroangélique cristallise en masses compactes, fusibles à 46 degrés.

Ce dernier, traité par une dissolution neutre d'azotate d'argent, donne, en même temps que de l'iodure d'argent et de l'acide carbonique, une certaine proportion d'acide méthylcrotonique par transposition moléculaire.

Les deux acides iodosubstitués, obtenus comme il est dit plus haut, sont décomposés en partie par l'eau bouillante.

Réduits par le zinc et l'acide sulfurique, ils fournissent un seul et même acide valérique, l'acide méthyléthylacétique (Bérendes et Schmidt).

§ 4.

ACIDE TRIMÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv......... $C^{10}H^{10}O^4 = (C^2H^2)^3.C^4H^4(O^4)$.
Atom.......... $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^3C - CO^2H$.

Formation. Préparation. — M. Boutlerow a obtenu l'acide triméthylacétique en décomposant par la potasse alcoolique le cyanure de butyle tertiaire, ce qui donne le sel de potasse de l'acide cherché, que l'on isole par l'action de l'acide sulfurique.

Quant au nitrile, on l'obtient en faisant réagir l'iodure de butyle tertiaire $C^2(C^2H^3)^3$ I, sur le cyanure de potassium ou mieux sur le cyanure de mercure sec:

$$C^8H^9I + 2\,HgCy = C^8H^9Cy + HgCy,HgI.$$

Cette réaction est très vive et exige que l'on refroidisse.

M. Boutlerow modifie son procédé de la façon suivante : On mélange 100 grammes d'iodure de butyle tertiaire avec 110 grammes de cyanure double de mercure et de potassium en poudre fine et 75 grammes de talc pulvérisé, dans un ballon refroidi par de l'eau. Au bout de deux ou trois jours la réaction est terminée. La masse qui, outre le triméthylacétonitrile, renferme de la triméthyle formiamide (composé cristallin fondant à 15-16 degrés et bouillant à 105-106 degrés), est précipitée par l'eau; le nitrile est desséché, puis chauffé pendant quelques heures, à 100 degrés, avec de l'acide chlorhydrique fumant. On purifie l'acide ainsi obtenu en le transformant en sel de potasse, on le régénère par l'acide sulfurique et on le distille. Les proportions indiquées plus haut fournissent 14 grammes d'acide pur.

En oxydant la pinacoline par un mélange d'acide sulfurique étendu et de

bichromate de potasse, MM. Friedel et Silva ont obtenu une substance qu'ils ont nommée acide pivalique.

Ce corps est cristallisé, il fond à 27 degrés, et à 30 degrés quand il a été purifié par un grand nombre de fusions partielles avec décantation des premières parties. Il bout à 163 degrés.

M. Boutlerow le considère comme identique avec l'acide triméthylacétique, dont le point de fusion est situé à 34-35 degrés et qui bout à la même température.

Les sels de baryte de ces deux acides cristallisent, en outre, avec 5 équivalents d'eau. De cette identité, ce chimiste conclut que la pinacoline est l'acétone méthyltriméthylacétique :

$$(CH^3)^3 \equiv C - CO - CH^3.$$

MM. Friedel et Silva pensent, néanmoins, qu'il faut conserver à cette dernière une formule symétrique :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2 = C \\ | \\ (CH^3)^2 = C \end{matrix} \Big> O,$$

correspondant à celle de la pinacone, qui fournit le même chlorure $C^6H^{12}Cl^2$ que la pinacoline.

Propriétés. — L'acide triméthylacétique, déshydraté par une distillation sur l'anhydre phosphorique, se prend par le refroidissement en une masse vitreuse parsemée de cristaux; il fond entre 35°,3, et 35°,5 et bout, sous la pression normale, entre 163°,7 et 163°,8. Sa densité à 50 degrés = 0,905; son coefficient de dilatation entre 50 et 75 degrés = 0,00112, entre 75 et 100 = 0,00120. Densité calculée à zéro = 0,944. Il est peu soluble dans l'eau et n'est pas déliquescent (Boutlerow).

MM. Friedel et Silva font remarquer que l'acide pivalique s'obtient toujours à l'état cristallisé, et jamais à l'état vitreux que présente partiellement l'acide triméthylacétique. La masse cristalline prend un aspect oolithique, où l'on peut reconnaître parfois des formes octaédriques. Les cristaux n'agissant pas sur la lumière polarisée appartiennent au type cubique. Ils sont solubles dans 46 parties d'eau à 20 degrés, leur solubilité croît rapidement avec la température. Ils exécutent des mouvements giratoires en se dissolvant dans l'eau.

La chaleur de dissolution de l'acide pivalique solide est de $+ 0^{Cal},34$, à 11 degrés, dans 330 H^2O^2 (Berthelot).

TRIMÉTHYLACÉTATES.

Les sels de l'acide triméthylacétique sont généralement solubles dans l'eau. Ceux de potasse, de soude et de plomb peuvent exister à l'état de sels neutres ou de sels triacides ($C^{10}H^9KO^4 + 2\,C^{10}H^{10}O^4$).

Les dissolutions des quelques triméthylacétates perdent une partie de leur acide par l'ébullition.

D'après M. Friedel, les pivalates alcalins sont facilement décomposables par l'acide acétique avec mise en liberté d'acide pivalique.

Triméthylacétates de potasse.

Sel neutre $C^{10}H^9KO^4$. — Très soluble dans l'eau, cristallise difficilement en petites aiguilles; l'évaporation rapide de sa dissolution le donne gélatineux. Il se dissout dans l'alcool (Boutlerow). Contrairement à ce que l'on observe pour le sel de soude, il peut être desséché et fondu sans décomposition (Berthelot).

La chaleur de formation, tous corps solides, du pivalate de potasse est de $20^{Cal},5$ (Berthelot).

Sel acide. — Si l'on ajoute, peu à peu, de l'acide triméthylacétique a une dissolution concentrée de carbonate de potasse ou de potasse caustique, on obtient une épaisse bouillie cristalline, formée de longues aiguilles d'un sel acide : $C^{10}H^9KO^4 + 2C^{10}H^{10}O^4$. Il perd une partie de son acide sur l'acide sulfurique, ou quand on le chauffe à 100 degrés. On peut le dissoudre dans une petite quantité d'eau chaude, mais un plus grand excès de ce liquide le décompose et l'acide vient surnager (Boutlerow).

Triméthylacétate de sodium.

$$C^{10}H^9NaO^4 + 2H^2O^2.$$

Il cristallise mieux que le sel de potasse, en longs prismes aplatis. Le sel préparé par M Friedel, avec l'acide pivalique, à la même composition; il perd toute son eau dans l'air sec; il fond en se décomposant partiellement et se prend, par le refroidissement, en une masse feuilletée ressemblant aux acétates. — Il existe également un sel acide (Boutlerow et Berthelot).

Triméthylacétate d'ammoniaque. — Aisément soluble, il cristallise en dendrites formés de lamelles nacrées, il se sublime facilement, même à la température ordinaire (Boutlerow).

Triméthylacétate de baryum.

$$C^{10}H^9BaO^4 + 2\,1/2\,H^2O^2.$$

Il est fort soluble dans l'eau et cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles, qui perdent leur eau sur l'acide sulfurique. Le pivalate est identique.

Triméthylacétate de chaux.

$C^{10}H^9CaO^4 + 21/2\,H^2O^2$.

Fines aiguilles semblables au sel de baryte, médiocrement solubles à froid, plus aisément dans l'eau chaude. Il perd $2H^2O^2$ sur l'acide sulfurique et toute son eau à 100 degrés. Fortement chauffé il donne un sublimé blanc (Boutlerow, Friedel).

Triméthylacétate de strontiane.

$C^{10}H^9SrO^4 + 21/2\,H^2O^2$.

Longues aiguilles soyeuses, groupées en étoiles, efflorescentes (Boutlerow).

Triméthylacétate de magnésie.

$C^{10}H^9MgO^4 + 4\,H^2O^2$.

Cristallise en grandes tables épaisses qui, d'après les déterminations de M. Eroféew, appartiennent au système rhombique. Ses dissolutions se troublent par la chaleur et perdent un peu d'acide. A la distillation sèche, il donne un sublimé blanc ayant l'aspect d'un duvet léger, cette matière se dissout dans l'eau qui l'abandonne à l'état cristallisé, c'est peut-être une dibutylacétone tertiaire (Boutlerow).

Triméthylacétate de zinc.

$C^{10}H^9ZnO^4 + 1/2\,H^2O^2$.

C'est la formule du sel desséché à l'air; abandonné sous l'exsiccateur à acide sulfurique, il est anhydre. On l'obtient par double décomposition; si les dissolutions salines qui servent à le préparer sont concentrées, il se précipite immédiatement sous forme de poudre cristalline; si elles sont étendues, il ne cristallise qu'après quelque temps en grandes écailles cristallines, brillantes, il en est de même par l'évaporation spontanée. Les solutions aqueuses (contenant à la température de 20 degrés, 1,7 pour 100 de sel anhydre) se troublent lorsqu'on le chauffe et laissent déposer un sel basique, $C^{10}H^9ZnO^4$, ZnOHO, qui se redissout par le refroidissement (Boutlerow).

Triméthylacétate de cadmium. — Il est beaucoup plus soluble que le sel de zinc. Il forme des touffes cristallines.

Triméthylacétate ferreux. — Précipité blanc se colorant rapidement à l'air.

Sel ferrique. — Précipité rouge jaunâtre.

Triméthylacétates de plomb. — *Sel neutre*, $C^{10}H^9PbO^4$. — Obtenu par double décomposition; il constitue un précipité plus ou moins cristallin suivant le degré de concentration des liqueurs; il se dépose dans le vide, de sa dissolution aqueuse, en prismes courts, et en aiguilles soyeuses si on le fait cristalliser dans l'iodure d'éthyle bouillant, qui ne l'attaque pas. Il est soluble, quoique difficilement, dans l'alcool et l'éther.

L'évaporation à chaud des dissolutions aqueuses donne des pellicules cristallines d'un sel basique ($C^{10}H^9PbO^4$) PbOHO. Par l'ébullition de solutions très étendues, il se précipite une poudre blanche encore plus basique (Boutlerow).

Sel acide. — Lorsqu'on chauffe de l'acide triméthylacétique avec de l'eau et un peu d'oxyde de plomb, ou encore avec le sel neutre, il se produit un sel acide cristallisé en aiguilles soyeuses et répondant, après dessiccation à l'air, à la formule :

$$(C^{10}H^9PbO^4)^2,C^{10}H^{10}O^4.$$

(Boutlerow.)

Pivalate de cuivre.

$$C^{10}H^9CuO^4 + 1/2\,H^2O^2.$$

Peu soluble, il exige plus de 500 parties d'eau pour se dissoudre. On l'obtient sous forme de précipité vert, lourd, cristallin, quand on traite un pivalate par le sulfate de cuivre. La dissolution évaporée donne un sous-sel en jolies écailles bleues. Les lavages à l'eau le transforment également en sel basique. Il est très soluble dans l'alcool, qui l'abandonne sous forme de prismes d'un vert foncé bleuâtre, paraissant appartenir au type orthorhombique; ils contiennent de l'alcool et ont probablement pour formule :

$$(C^{10}H^9Cu1/2\,H^2O^2 + 1/4\,C^4H^6O^2).$$

Le pivalate de cuivre se décompose à une douce chaleur en donnant une fumée blanche, qui se condense en une masse blanche, cotonneuse, de sel cuivreux (Friedel et Silva).

Le triméthylacétate de cuivre est identique.

Sel mercureux. — C'est un précipité blanc peu soluble, même dans l'eau bouillante, qui le décompose légèrement et l'abandonne en aiguilles blanches soyeuses.

Sel mercurique. — Beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent. Préparé en faisant chauffer avec de l'eau et de l'oxyde mercurique l'acide triméthylacétique, il cristallise en aiguilles aplaties.

Triméthylacétate d'argent.

$C^{10}H^9AgO^4$.

Il cristallise en solution neutre sous la forme de lamelles allongées, et en petites aiguilles dans une dissolution acide. Le pivalate d'argent est identique, on l'obtient en précipitant un pivalate par l'azotate d'argent.

CHLORURE TRIMÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv............... $C^{10}H^9O^2Cl$.
Atom................ $C^5H^9OCl = C(CH^3)^3COCl$.

Boutlerow le prépare en versant, peu à peu, 1 molécule de trichlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide triméthylacétique, puis ajoutant 2 molécules de triméthylacétate de potasse sec et distillant au bain de paraffine. Après une rectification sur le sel alcalin desséché, on obtient le chlorure pur bouillant de 105 à 106 degrés; c'est un liquide incolore, fumant à l'air, plus léger que l'eau, qui le décompose lentement.

Chaleur dégagée dans la décomposition par l'eau :

$C^{10}H^9O^2Cl$ (liquide) + HCl (gazeux) = $C^{10}H^{10}O^3$ (solide) + HCl (gazeux) (Louguinine).

ANHYDRIDE TRIMÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv.......... $C^{10}H^{18}O^6$.
Atom........... $(C^5H^9O)^2O$.

Les parties qui dans la préparation précédente passent de 106 à 195 degrés sont constituées par un mélange de chlorure et d'anhydride triméthylacétique; on les emploie à la préparation de l'anhydride; à cet effet on les chauffe pendant plusieurs heures, à 150 degrés en tubes clos, avec un excès de triméthylacétate alcalin sec.

L'anhydride triméthylacétique est une huile incolore, plus légère que l'eau, d'une odeur faible, bouillant vers 190 degrés. Il ne se solidifie pas à —20 degrés.

L'eau et les dissolutions alcalines étendues l'attaquent à peine; les dissolutions concentrées, mais seulement sous l'influence d'une élévation de température modérée, déterminent une violente réaction. Il n'est que lentement décomposé par l'ammoniaque aqueuse. L'action de l'ammoniaque alcoolique est énergique et le transforme en triméthylacétamide.

Nous terminons l'étude des acides valériques en plaçant ici un tableau de MM. Erlenmeyer et Hell où se trouvent, mises en parallèle, les principales propriétés des acides valériques, dont ces auteurs ont fait une étude comparative très approfondie.

	ACIDE VALÉRIANIQUE normal.	ACIDE DÉRIVÉ				
		DU CYANURE d'isobutyle.	DE LA RACINE de valériane.	DE L'ALCOOL AMYLIQUE		DE LA LEUCINE.
				Inactif.	Actif.	
— Point d'ébullition......	184°-185° corrigé (736mm).	172°,6-174°,1 corrigé (722mm,5).	173°,2-174°,3 corrigé (718mm,3).	174°,5 corrigé (721mm).	172°,5-173°,5 corrigé (721mm).	168°-171° non corrigé (720mm,8).
— Densité (eau à 4° = 1)..	A 0° = 0,9577. A 20° = 0,9415.	A 0° = 0,9471. A 19°,7 = 0,9307.	A 0° = 0,9465. A 18°,8 = 0,9309.	A 0° = 0,9465. A 20°,2 = 0,9296	A 0° = 0,9507. A 19°,5 = 0,9343.	— —
— Polarisation...........	0	0	0	0	48°,7.	17°.
— Solubilité du sel d'argent dans 100 parties d'eau..............	—	0,185 à 21°.	0,186 à 20°.	0,185 à 20°,5.	0,195 à 22°.	0,191 à 21°.
— Cristallisation du sel barytique............	Cristallise facilement sans eau de cristallisation.				Incristallisable.	Incristallisable.
— Solubilité du sel barytique dans 100 parties d'eau	16,906 p. à 10°.	49 p. à 22°.	46 p. à 18°.	48,4 p. à 18°.	Paraît être soluble en toutes proportions.	
— Solubilité du même dans 100 parties d'alcool absolu		3,3 p. à 19°,5.	2,7 p. à 19°,5.	3,5 p. à 19°,5.		
— Acide carbonique dégagé par l'oxydation......			123,4 p. 100.	120,4 p. 100.	93,7 à 102,8 p. 100.	

BIBLIOGRAPHIE

DES ACIDES VALÉRIQUES, DES VALÉRATES, DES ANHYDRIDES, DES COMPOSÉS SUBSTITUÉS, ETC.

ALTH. — Valérate de cuivre. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XCI, 176.
ASCHER. — Action de HI et du phosphore sur l'acide angélique. *Deuts. chem. Gesells.*, II, 685, et *Bull. Soc. chim.*, XIII, 436.
BALARD. — Acide valérique par oxydation de l'alcool amylique et présence dans le fromage. *Ann. chim. et phys.* [3], XII, 315.
BALBIANO. — Acide valérique de la valériane. *Jahresber.* (1876), 348.
BARONE. — Eau de cristallisation du valérate de chaux. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 758.
BÉCHAMP. — Acide valérique dans le *Gingko biloba*. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 295.
— Chlorure de valéryle. *Compt. rend.*, XLII, p. 227.
BÉRENDES. et SCHMIDT. — Acide valérique, reproduction par l'acide tiglique, dérivés bromés, etc. — Valérocrotonate de chaux. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 837, *a*.
BERTHELOT. — Acide valérique; recherches thermiques. *Ann. chim. et phys.* [4], VI, 407; et *Essai de mécanique chimique* et aussi *Annuaire du Bureau des Longitudes*.
— Acide pivalique; recherches thermiques. *Ann. chim. et phys.* [5], IV, 98.
— Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalins. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 290.
— Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau. *Ibid.*, XXIII, 397.
L. BONAPARTE. — Acide valérianique dans les blés avariés. *Compt. rend.*, XXI, 1076.
BORODINE. — Valérate de brome. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 121, et *Zeitschr. f. Chem.* (1869), 342.
BOUTLEROW. — Acide triméthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1872), 478, et (1873), 478; et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 124 et XX, 354.
— Identité de l'acide triméthylacétique et de l'acide pivalique *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXXIII, 355.
— Chlorure de triméthylacétyle et anhydride triméthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1874), 428.
BRAZIER et GOSSLETH. — Acide nitrovalérique dans l'oxydation de la caprone. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXV, 262.
BREDT. — Oxydation de l'acide isovalérique. *Deuts. chem. Gesells.* (1881), 1782, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 54.
BRODIE. — Peroxyde de valéryle. *Ann. chim. et phys.* [3], LXIX, 503.
BRÜHL. — Chlorure de valéryle. *Ann. chem.*, CCIII, 24.
CAHOURS. — Acide valérique; oxydation de l'alcool amylique. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXV, 202.
— Sur l'huile de pomme de terre, etc. *Ann. chim. et phys.* [2], LXX, 81.
— Acide bromovalérique. *Compt. rend.*, LIV, 177 et 510.
CHANCEL. — Valérate de baryte de l'acide de la valériane. *Compt. rend.*, XXI, 905.
CHAPMANN et MILES SMITH. — Valérate de sodium, action du brome. *Journ. chem. Soc.*, VII, 185 et *Bull. Soc. chim.*, XII, 460.
CHEVREUL. — Acide delphinique ou phocénique (acide valérique) de l'huile de Dauphin. *Ann. chim. et phys.* [2], VII, 270 et 367 et *Ibid.*, XXIII, 22.
— Recherches sur les corps gras, 99 et 209.
CHIOZZA. — Anhydride valérique. *Compt. rend.*, XXXV, 568, et *Ann. chim. et phys.* [3], XXXVII, 320 et XXXIX, 196.
CONRAD et BISCHOFF. — Acide éthylméthylacétique dérivé de l'acide isapropylmalonique. *Deuts chem. Gesells.*, XIII, 505, et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 240.
L. DAVIS. — Valérate de cobalt. *Deuts. chem. Gesells.* (1878), 1506.
DELFFS. — Acide valérique. Action sur la lumière polarisée. *Jahresb.* (1854), 25.
DEMARÇAY. — Sur la transformation de l'acide angélique. *Compt. rend.*, LXXXIII, 906.
DESSAIGNES. — Sur un dérivé nitré de l'acide valérianique. *Compt. rend.*, XXXIII, 164.
DEVAY. — Valérianate de zinc.
DORVAULT. — Officine.
DUCLOU. — Valérianate de zinc.
DUFLOS. — Valérate de bismuth.

Dumas et Stas. — Acide valérique par oxydation de l'alcool amylique et valérates. *Ann. chim. et phys.* [2], LXXIII, 128 ; et dérivés de l'acide valérique, *ibid.*, 136 et suiv.
Eltekoff. — Préparation de l'acide méthyléthylacétique (acide valérique actif) par l'amylène. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 106, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 106.
Erlenmeyer et C. Hell. — Acide méthyléthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1870), 901, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 169 à 172.
— Acide valérique normal de l'acide caproïque. *Deuts. chem. Gesell.* (1876), 1840.
— Acides valériques isomères. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLX, 257, et *Bull. Soc. chim.*, XV, 90, et XVII, 169 (1870).
Erofèew. — Triméthylacétate de magnésium. Détermination cristallographique. *Jahresb.* (1874), 601.
Favre et Silbermann. — Chaleur de combustion de l'acide valérique. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 439.
Ficinus. — Acide valérique par l'alcool amylique. *Arch. für Pharm.*, III, 219, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 326.
Fittig et Clark. — Acide bromovalérique. *Ann. Chem. u. Phys.*, LXXXIX, 199, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 253.
Fitz. — Acide valérique normal de fermentation. *Deuts. chem. Gesell.* (1880), 1309, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVI, 270.
Franckland et Duppa. — Synthèse d'acide valérique (isopropylacétique). *Compt. rend.*, LIV, 249, et *Bull. Soc. chim.*, VIII, 212 ; *Journ. of chem. Soc.* (nouv. sér.), V, 102, et *Bull. Soc. chim.*, X, 404.
Friedel et Silva. — Oxydation de la pinacoline ; acide pivalique triméthylacétique. *Compt. rend.*, LXXVII, 48, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 193, et XX, 50, et XXI, 98.
Gehrardt. — Huile essentielle de la racine de valériane. *Compt. rend.*, XII, 309.
— Action de la potasse sur l'huile de valériane. *Ann. chim. et phys.* [3], VII, 275.
— Oxydation des essences de géranium et de camomille romaine. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIV, 96.
Geuther, Osc. Frœlich et Loos. — Synthèse d'acides organiques. *Liebig's Ann. u. Chem.*, CCII, 288-331, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 568.
— Chlorure de valéryle.
Th. Graham. — Écoulement de l'acide valérianique à travers les tubes capillaires. *Phil. Transac.* (1861), et *Ann. chim. et phys.* [3], I, 129.
Grote. — Acide valérianique. *Brandes Archiv.*, XXXII, 160.
Guckelberger. — Acide valérique dans l'oxydation des matières protéiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIV, 39.
Hell. — Essai de synthèse de l'acide méthyléthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1873), 28, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 365.
Hell et Urech. — Vitesse de substitution du brome dans les acides gras. *Deuts. chem. Gesells.* (1880), 536.
Henry. — Acide monochlorovalérique. *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 50.
Hjenko et Laskowski. — Acide valérique dans l'oxydation de l'indigo et du lycopode, et dans le fromage. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LV, 78.
Hlasiwetz. — Acide valérique dans l'asa fœtida. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXI, 40.
Hoffmann. — Décomposition pyrogénée de l'acide valérique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 161.
Jaffé. — Au sujet de l'acide méthyléthylacétique ; acide bromométhyléthylacétique. *Jahresb.* (1864), 339 et (1865), 320.
Kehrer et Tollens. — Action de l'acide iodhydrique et du phosphore sur l'acide lévulosique. *Deuts. chem. Gesell.* (1881), 176.
Keller. — Acide valérique dans l'action des agents oxydants sur le gluten. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXII, 24.
Kolbe. — Électrolyse de l'acide valérique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIV, 339 et LXIX, 257.
H. Kopp. — Acide valérique ; constantes physiques. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVII, 415.
Krœmer. — Acide valérique dans l'écorce de *Viburnum opulus*. *Brandes Archiv.*, XL, 269, et XLIII, 21 ; et dans le sureau, *ibid.*, XLIII, 21.
Krœmer et Grodzki. — Acides du vinaigre de bois. *Deuts. chem. Gesells.* (1878), 1356 ; *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 138.
Kuhlmann (fils). — Valérate de thallium. *Rép. chim. pure*, IV, 409, et *Bull. Soc. chim.*, I, 332.
Larocque. — Valérate de zinc. *Recueil des trav. de la Soc. d'émulat. pour les sc. pharmaceutiques*, janv. 1847, 61.
Larocque et Huraut. — Moyen de distinguer l'acide valérique de l'acide butyrique. *Journ. de pharm.* [3], IX, 430, et thèse.

Lawross et Jazukowitsch.— Préparation de l'acide valérique. *Zeits. Chem. u. Pharm.*, 1864, 83, et *Jahresb.* (1864), 337.

Le Bel. — Alcools amyliques actifs. *Compt. rend.*, LXXXVII, 213.

Lefort. — Oxydation de l'huile essentielle de valériane. *Journ. de pharm.* [3], X, 194.

Lefranc. — Acide valérique; formation par l'acide atractylique. Broch. chez Rozier, édit. à Paris, et *Bull. Soc. chim.*, XI, 500.

Lescœur. — Purification de l'acide valérique. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 104.

Letts. — Action du sulfocyanate de potasse sur l'acide valérique. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 669, et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 319.

Ley. — Action du brome sur l'acide valérique ; transformation en oxacide. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 231, *a.*

Ley et Popoff. — Constitution de l'acide valérique ordinaire. *Deuts. chem. Gesells.* (1874), 732.

— Transformation en acide isoxyvalérique. *Deuts. chem. Gesells.* (1874), 732, *a.*

Lieben et Rossi. — Acide valérique normal; synthèse et sels. *Gaz. chim. italiana*, I, 239; *Deuts. chem. Gesell.* (1870), 915, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 397.

Liebig. — Acide valérique dans l'action de la potasse sur la leucine et la caséine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LVII, 127.

Louguinine. — Chaleur de formation du chlorure et du bromure de valéryle. *Compt. rend.*, LXXX, 670 et 975.

Ludwig. — Valérates de fer, etc. *Jahresb.* (1861), 433.

Lutschak. — Action du gaz ammoniac sur le valérianate de zinc. *Deuts. chem. Gesells.*, V, 30, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 161.

Mendeleéff. — Poids spécifique, cohésion moléculaire de l'acide valérique. *Compt. rendus*, L, 52.

Meyer et Zenner. — Acide valérique dans la racine d'angélique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LV, 317.

Von Miller. — Oxydation de l'acide valérique de fermentation par le permang. de potasse. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 206, et (1878), 1526 et 2216; *Bull. Soc. chim.*, XXX, 265, et XXXII, 189.

Ph. Morin. — Acide antirrhinique. *Journ. de pharm.* [3], VII, 299.

Von Moro. — Acide valérique dans le *Viburnum opulus. Ann. Chem. u. Pharm.*, LV, 330.

Muller. — Acide valérique dans l'angélique (*angelica archangelica*). *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 2476, et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 574.

Neubauer. — Oxydation de l'acide valérianique par le permang. de potasse. *Liebig's Ann.*, CVI, 63, et *Ann. chim. et phys.* [3], LIV, 97.

Pasteur. — Alcool amylique de fermentation. *Compt. rend.*, XLI, 296.

Pedler. — Acide valérique actif et inactif. *Journ. chem. Soc.* [2], VI, 74, et *Jahresb.* (1868), 521.

Personne. — Acide valérique dans le lupulin et dans l'oxydation de son huile essentielle. *Compt. rend.*, XXXVIII, 309.

Pierlot. — Acide valérianique dans la valériane. *Compt. rend.*, XLIV, 782, et *Ann. chim. et phys.* [3], LVI, 291.

Pierre et Puchot. — Préparation en grand de l'acide valérique; constantes physiques. *Ann. chim. et phys.* [4], XXIX, 228 et 243; voy. aussi *Bull. Soc. chim.*, XIX, 72 et XX, 370.

Piesse. — Préparation de l'acide valérique. *Dinglers. polyt. Journ.*, CLXXX, 408, et *Bull. Soc. chim.*, VI, 390.

Popoff.— Constitution de l'acide valérique ordinaire inactif. *Deuts. chem. Gesell.* (1872), 40, *a*, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 268.

Rabourdin. — Acide valérique; préparation par la valériane. *Journ. de pharm.* [3], VI, 30.

Redtenbacher. — Acide valérique dans l'oxydation de l'acide choloïdique et des acides gras. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LIX, 41.

Riban. — Pouvoir rotatoire de l'acide valérique actif. *Bull. Soc. chim.*, XIV, 98, et XV, 3.

Righini. — Valérate de bismuth.

Salvetat. — Acide valérianique dans les résidus de la préparation du safran. *Ann. chim. et phys.* [3], XXV, 337.

Saur. — Synthèse de l'acide méthyléthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.* (1874), 691, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 301.

Schabus.— Valérate de cuivre. *Jahresb.* (1854), 442.

Schacht. — Valérate de bismuth. *Jahresb.* (1873), 572.

Schlebusch. — Acide valérique nonochloré. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLI, 322, et *Bull. Soc. chim.*, VIII, 441.

Schlieper.— Acide valérique dans l'oxydation des matières animales. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LIX, 1.

SCHMIDT. — Acide valérique (méthyléthylacétique), dérivé de l'acide angélique. *Deuts. chem. Gesells.* (1879), 252.
— Acide nitrovalérique (oxydation de la caprone). *Deuts. chem. Gesells.* (1872), 597, et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 313.
— Voy. *Berendes.*
— Acide bibromométhyléthylacétique. *Deuts, chem. Gesells.* (1879), 252.
SCHMIDT et SACHTLEBEN. — Préparation de l'acide valérique normal. *Deuts. chem. Gesells.* (1878), 731, *a*.
— Identité des dérivés de l'acide isopropylacétique avec ceux de l'acide valérique ordinaire. *Deuts. chem. Gesells.* (1877), 2226, *b*; *ibid.* (1870), 1828, *b*; aussi *Liebig's Ann.*, CXCIII, 87, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 152.
SCHNEIDER.— Acide valérique normal (propylacétique). *Zeitschr. f. Chem.* (1869), 342; *Bull. Soc. chim.*, XIII, 157.
STALMANN. — Sels de baryte de l'acide valérique naturel et de l'acide dérivé de l'alcool de fermentation. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVII, 129, et *Bull. Soc. chim.*, X, 406.
TROMSDORFF. — Acide valérique dans la valériane. *Ann. chim. u phys.* [2], LIV, 208; et *Ann. Chem. u. Pharm.*, VI, 76.
ULRICH. — Acide thiovalérique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIX, 281.
VEIEL. — Oxydation de l'acide valérique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 160, et *Bull. Soc. chim.*, XII, 275.
WINCKLER. — Acide valérique dans l'*Athamanta oreoselinum*. *Rep. der Pharm.*, XXVII, 169
WITTSTEIN. — Valérates. *Jahresb.* (1847-1848), 557.

CHAPITRE VI

ACIDES CAPROÏQUES

Par M. J. RIBAN.

Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^{4}$.
Atom. . . . . $C^{6}H^{12}O^{2} = C^{5}H^{11} - CO^{2}H$.

	Poids moléculaire.	Composition centésimale.
C^{12}	72	62,07
H^{12}	12	10,34
O^{4}	32	27,59
	116	100,00

Ces acides, nommés encore amylcarboniques ou hexyliques, peuvent être envisagés comme formés des éléments de l'acide carbonique unis à l'un des radicaux des huit alcools amyliques connus. Ce qui porte à huit le nombre des isomères possibles, indépendamment de ceux qui ne diffèrent qu'au point de vue optique.

Cinq de ces acides ont été décrits, un sixième a été signalé, mais sans que son existence ait été suffisamment mise hors de doute.

Voici les formules de structure de ces six isomères d'après la théorie atomique :

I. $CH^{3} - (CH^{2})^{4} - CO^{2}H$ — Acide normal.

II. $(CH^{3}CH^{3}) \rangle CH - (CH^{2})^{2} - CO^{2}H$ — isobutylacétique.

III. $(C^{2}H^{5}C^{2}H^{5}) \rangle CH - CO^{2}H$ — diéthylacétique.

IV. $(C^{3}H^{7}CH^{3}) \rangle CH - CO^{2}H$ — méthylpropylacétique.

V. $(CH^{3}CH^{3}) \rangle C(-C^{2}H^{5}) - CO^{2}H$ — diméthyléthylacétique.

VI. $(CH^{3}CH^{3}) \rangle CH - CH(-CH^{3}) - CO^{2}H$ — méthylisopropylacétique.

§ 1er.

ACIDE CAPROIQUE NORMAL.

Équiv......... $C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{12}(O^4)$.
Atom.......... $C^6H^{12}O^2 = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

Syn. — *Acide amylcarbonique normal ou butylacétique.*

ÉTAT NATUREL. — FORMATION.

Cet acide a été découvert, en 1818, par M. Chevreul, dans le beurre de vache ou de chèvre, ainsi que dans l'huile de coco, où il existe, soit sous forme d'éther de la glycérine, soit à l'état libre.

On l'a rencontré dans certains fromages de Limbourg (Iljenko et Laskowski), dans les calculs vésicaux de l'homme (Joss), dans les fleurs du *Satyrium hircinum* (Chautard), dans la racine de l'*Arnica montana* (Walz), dans le fruit du caroubier (Grünsweig), dans les fruits du *Gingko biloba*, dans la transformation de l'alcool ordinaire sous l'influence de la craie de Sens (microzymas) et des matières animales (Béchamp), et aussi dans les eaux d'une petite rivière de Hanovre, contenant des matières organiques en putréfaction (Kraut). Il se trouve également dans les produits de la fermentation butyrique, et dans la distillation du vinaigre de bois brut (Linnemann, Grillone, Sticht, Burgemeister, Krœmer et Grodski, Barré).

On a signalé sa formation dans un grand nombre de circonstances : par l'action de l'acide nitrique sur l'acide et l'aldéhyde œnanthyliques (Tilley), sur l'acide oléique (Redtenbacher), et sur les premiers produits de la distillation de l'huile de navet (Schneider) ; dans l'action de l'acide chromique sur l'huile de pavot (Arzbaecher) ; dans l'oxydation de la caséine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu (Guckelberger). C'est l'acide qui domine dans les produits d'oxydation des graisses et de la paraffine sous l'influence de l'acide azotique fumant, à une température qui ne dépasse pas 10 degrés (Pouchet) ; on l'a trouvé dans la saponification, par la vapeur d'eau surchauffée, de certaines graisses destinées à la fabrication des bougies (Cahours et Demarçay).

Il se forme encore par oxydation de l'alcool hexylique obtenu avec l'hydrure d'hexyle, de l'huile de ricin (Schorlemmer), ou de l'essence d'héracléum (Franchimont et Zincke).

Dans l'oxydation de l'hexylméthylacétone provenant de la distillation du ricinolate de potasse (Chapmann et Thorp), et dans celle de l'hexylméthylcarbinol dérivé de l'octane des pétroles ou de l'huile de ricin (Schorlemmer).

Il prend naissance dans la fermentation de la glycérine sous l'influence de certains organismes (les schizomycètes), et dans celle du son de froment.

La synthèse de l'acide caproïque normal a été faite par Lieben et Rossi, en

transformant l'alcool amylique normal en nitrile, et traitant celui-ci par la potasse alcoolique, etc. Cet acide renferme donc le même groupement que l'alcool amylique normal.

Produit par fermentation, il est identique avec l'acide normal précédent, et avec celui que l'on dérive par oxydation de l'alcool hexylique de l'essence d'héracléum, ce qui ressort notamment de la comparaison des sels.

En réduisant par l'amalgame de sodium les cristaux d'acide dibromocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^2O^4$, formés dans l'action d'un excès d'acide bromhydrique sur l'acide hydrosorbique, Stahl a obtenu de l'acide caproïque normal, bouillant de 204 à 205 degrés.

PRÉPARATION.

1° *Par le procédé de M. Chevreul, saponification du beurre de vache ou de chèvre.* — Cet acide se trouve dans les parties du beurre les plus facilement liquéfiables. Pour les obtenir, on fond d'abord le beurre à une température ne dépassant pas 60 degrés, afin de séparer les impuretés qui se déposent, puis on le laisse refroidir jusque vers la température de 16 à 19 degrés, où on le maintient quelque temps. Les parties les moins liquéfiables, margarine, etc., se solidifient les premières; on en sépare, par décantation, les portions les plus fluides qui renferment la majeure partie des glycérides des acides gras volatils, et l'on réitère sur ces dernières la même opération; on finit par obtenir, ainsi, un liquide huileux que l'on saponifie par quatre fois son poids de potasse caustique.

On précipite le savon par une dissolution de sel marin, on neutralise la potasse au moyen de l'acide tartrique, puis on distille jusqu'à ce que la liqueur ne passe plus acide. Celle-ci contient les acides butyrique, caproïque, caprylique et caprique. On la sature par l'eau de baryte et l'on évapore à siccité. En ne reprenant le résidu que par 5 ou 6 parties d'eau, on ne dissout que le butyrate et le caproate de baryte. La liqueur doucement évaporée laisse déposer une bouillie d'aiguilles soyeuses constituées par le caproate; on peut alors séparer le butyrate, resté en dissolution, par expression; si celui-ci s'était partiellement déposé, on le reconnaîtrait facilement parce qu'il cristallise en lamelles nacrées.

Des cristallisations successives achèvent la purification du caproate de baryte; on décompose ce sel dans un vase haut et étroit, en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau; l'acide caproïque huileux qui surnage est décanté, puis desséché sur le chlorure de calcium et enfin distillé.

2° *Au moyen de l'huile de coco.* — Fehling trouve que l'huile de coco peut avantageusement remplacer le beurre dans cette préparation. On le saponifie par une lessive de soude de 1,12 au moins de densité, et l'on distille la solution, ainsi obtenue, avec de l'acide sulfurique étendu. On diminue les pertes en poussant rapidement cette opération. La liqueur distillée ne contient que les acides caproïque et caprylique, qu'on sépare par la différence de solubilité de leurs sels de baryte. Le caprylate se dépose le premier tandis, que le caproate reste

dans les eaux mères et y cristallise, par l'évaporation spontanée, sous la forme de mamelons.

Chiozza conseille d'effectuer la séparation au moyen de l'alcool, qui dissout aisément le caproate et très peu le caprylate. On purifie par plusieurs cristallisations.

3° *Par le cyanure d'amyle.* — Lieben et Rossi transforment d'abord le bromure ou l'iodure d'amyle, dérivés de l'alcool normal, en cyanure, en les chauffant, pendant plusieurs jours, avec une dissolution alcoolique de cyanure de potassium en tube scellé et à la température de 105 degrés. Le produit résultant est chauffé, au réfrigérant ascendant, avec une dissolution alcoolique de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; on distille pour éliminer l'alcool et l'on décompose le résidu, solution concentrée de caproate alcalin, par de l'acide sulfurique. L'acide caproïque vient surnager sous forme d'une huile que l'on lave, dessèche et purifie par distillation.

4° On peut encore extraire de l'acide caproïque normal des produits bruts de la fermentation butyrique passant au-dessus de 170 degrés. On les soumet à des lavages réitérés avec de l'eau, ce qui enlève assez complètement l'acide butyrique qui s'y trouve encore mélangé, puis on isole l'acide caproïque par des fractionnements successifs.

PROPRIÉTÉS.

Obtenu par l'une de ces méthodes, l'acide caproïque est inactif sur la lumière polarisée. C'est une huile claire, mobile, non miscible à l'eau, d'une odeur analogue à celle de la sueur, bouillant entre 204 et 205 degrés, sous une pression de 738 millimètres (Lieben et Rossi) ; à 204°,5-205 degrés, sous la pression de 761^{mm},2 (Franchimont et Zincke).

Fehling avait donné autrefois 200-209 degrés et Grillone, 200-205 degrés.

Densité à 0°=0,9449 ; à 20°=0,9294 ; à 40°=0,9172 ; à 99°,1=0,8947 (Lieben et Rossi).

D'après Freund, l'acide caproïque provenant de la fermentation du son de froment bout à 206 degrés, et se prend à — 18 degrés en une masse blanche cristalline, qui ne fond complètement qu'à — 2 degrés.

Volumes :

$$Vt = 1 + 0{,}000091584t + 0{,}000000065767t^2 + 0{,}0000000002640t^3.$$

(Zander.)

D'après le même auteur, l'acide caproïque fond à — 1°,5.

Il est peu soluble dans l'eau (1 partie d'acide exige 96 parties d'eau à 7 degrés), mais complètement soluble dans l'alcool absolu. Il se dissout dans l'acide sulfurique sans éprouver aucune modification, l'eau le sépare de cette dissolution.

L'électrolyse du caproate de potassium a été effectuée par Brazier et Gossleth ; elle fournit une huile qui est un mélange de diamyle $(C^{10}H^{11})^2$ et d'un éther,

vraisemblablement du caproate d'amyle, résultant d'une décomposition secondaire.

L'action du brome sur l'acide caproïque donne naissance à deux dérivés monosubstitués isomériques, suivant que l'on chauffe à 100 ou à 140 degrés.

L'acide nitrique transforme l'acide caproïque normal en acides succinique et acétique, une action prolongée résout l'acide succinique lui-même en gaz carbonique et en eau (Erlenmeyer, Sigel et Belli).

Les dissolutions aqueuses d'acide chromique à 5 pour 100 sont sans action (Chapmann et Thorp).

La combustion d'un gramme d'acide caproïque dégagerait, d'après Favre et Silbermann, 7000 calories. Les déterminations récentes de M. Louguinine conduisent aux nombres suivants :

7144,9; — 7191,6; — 7134,9,

d'où l'on déduit pour la chaleur de combustion, sous le poids moléculaire exprimé en grammes :

830209 calories.

CAPROATES.

Les caproates sont monobasiques; leur odeur est semblable à celle de l'acide. Ils perdent leur eau de cristallisation au-dessous de 100 degrés.

Lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique étendu, l'acide caproïque vient surnager sous forme huileuse.

Caproate de potassium, $C^{12}H^{11}KO^4$ (à 100 degrés). — Quand on sature le carbonate de potassium par l'acide caproïque, la liqueur se prend, par évaporation spontanée, en une gelée transparente qui devient opaque par la chaleur (Chevreul).

Caproate de sodium, $C^{12}H^{11}O^4Na$ (à 100 degrés). — Même préparation, même apparence que le précédent (Chevreul).

Caproate d'ammonium. — Le gaz ammoniac sec est absorbé par l'acide caproïque avec formation d'un sel cristallin, qui se liquéfie sous l'influence de l'ammoniaque en excès (Chevreul).

Caproate de calcium, ($C^{12}H^{11}CaO^4 + 1/2 H^2O^2$). — Il contient, comme tous les sels de chaux des acides gras normaux, sauf le formiate, 1/2 molécule d'eau. Il se présente en lamelles allongées, brillantes, qui fondent en répandant une odeur de labiées.

D'après Schorlemmer, il cristalliserait en longues aiguilles par évaporation spontanée. 100 parties de sa dissolution renferment à 18°,5, 2,7 parties de sel anhydre. Sa solubilité, du reste, ne semble guère varier avec la température

(Lieben et Rossi, Kottal). Schorlemmer a trouvé la même solubilité à 15 degrés. Selon Chevreul, 1 partie de sel exige 49,4 parties d'eau pour se dissoudre.

Caproate de strontium, ($C^{12}H^{11}SrO^4$) (à 100 degrés). — Lames transparentes, qui s'effleurissent à l'air et fondent en répandant la même odeur que le sel précédent. Il est soluble dans 11,1 parties d'eau à 10 degrés (Chevreul).

D'après Kottal, le sel hydraté a pour formule $C^{12}H^{11}SrO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O^2$ et 100 parties de solution saturée, à 24 degrés, renferment 8,89 parties de sel anhydre.

Caproate de baryum, ($C^{12}H^{11}BaO^4$) (cristaux confus). — Ce sel anhydre fond à une douce chaleur. Soumis à la distillation sèche, il donne des carbures d'hydrogène gazeux et un liquide bouillant entre 120 et 170 degrés, qui paraît être un mélange d'hydrure d'amyle et de caprone.

100 parties d'eau à 18°,5 en dissolvent 8,49 parties; il est notablement plus soluble à chaud qu'à froid et se sépare, par refroidissement, en cristaux penniformes (Lieben).

Grillone a trouvé la même solubilité pour le sel de l'acide de fermentation et Schorlemmer pour celui qui provient de l'oxydation du méthylhexylcarbinol.

Kottal prétend que le sel de l'acide de fermentation cristallise avec $1\frac{1}{2}H^2O^2$, et que 100 parties de dissolution à 23 degrés renferment 11,53 parties de sel anhydre.

Franchimont et Zincke ont obtenu avec l'acide dérivé de l'essence d'héracléum un sel de baryte, cristallisant en lamelles ou en tables épaisses, contenant $1/2H^2O^2$.

Schorlemer n'a réussi dans aucune circonstance à faire cristalliser le sel de baryte obtenu en partant de l'hexane des pétroles, tandis que celui de l'hexane de la mannite cristallisait facilement.

D'après Chevreul, le caproate de baryte, que l'on forme avec l'acide extrait du beurre, cristallise vers 18 degrés en lamelles hexagonales très brillantes, groupées en crête de coq et au-dessus de 30 degrés en aiguilles; 1 partie de ce sel se dissoudrait dans 12,46 parties d'eau à 10°,5, et dans 12,5 parties à 20 degrés.

On a décrit un butyro-caproate de baryum qui prendrait quelquefois naissance dans la saponification du beurre de vache. Il se dépose en mamelons de la grosseur d'une noix, formés de prismes accolés, et possède une odeur de beurre rance. Cette odeur disparaît, en même temps que l'eau de cristallisation, par une simple exposition à l'air; si l'on redissout le sel anhydre, le butyrate et le caproate se séparent. Les conditions dans lesquelles il prend naissance sont restées indéterminées (Lerch).

Caproate de cadmium, $C^{12}H^{11}CdO^4 + H^2O^2$. — 100 parties de dissolution contiennent 0,96 parties de sel anhydre à 23°,5 (Kottal).

Caproate de zinc. ($C^{12}H^{11}ZnO^2$) + $1/2H^2O^2$. — Cristaux confus.

100 parties de dissolution à 24°,5 renferment 1,03 partie de sel anhydre.

Caproate d'argent. — Lerch l'a préparé, par double décomposition, sous forme de précipité blanc, caillebotté, peu soluble même dans l'eau chaude; il ne serait pas cristallisé. Cependant Schorlemmer l'a obtenu en petites aiguilles cristallines par refroidissement; Frankland et Kolbe seraient parvenus à le faire cristalliser de sa dissolution bouillante en grosses lames peu sensibles à l'action de la lumière et de la chaleur. Ce sel provenait sans doute de l'acide préparé avec le cyanure d'amyle ordinaire, c'est-à-dire de l'acide isocaproïque.

Caproate de magnésium, $(C^{12}H^{11}MgO^4) + 1/2 H^2O^2$. — Il cristallise en petits faisceaux d'aiguilles groupées (Wrighton); la provenance de l'acide caproïque employé est inconnue, c'est vraisemblablement l'acide de fermentation.

Caproate de cuivre, $C^{12}H^{11}CuO^4$. — Quand on traite l'acétate de cuivre par de l'acide caproïque, il se sépare des gouttes huileuses d'un bleu verdâtre, qui se prennent bientôt en cristaux. Ce sel, presque insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'alcool, d'où il se dépose en petits rhomboèdres verts et opaques; l'acide employé provenait de la fermentation du son de froment (Freund).

ANHYDRIDE DE L'ACIDE CAPROÏQUE NORMAL.

Équiv................ $C^{24}H^{22}O^6$.
Atom................ $C^{12}H^{22}O^3$.

L'acide caproïque anhydre, obtenu par Chiozza, doit être rapporté à l'acide normal, car il provenait d'un caproate de baryte préparé avec l'acide extrait de l'huile de coco.

Ce sel est décomposé au moyen de l'oxychlorure de phosphore dans un ballon pour éviter la volatilisation d'une partie du produit. La masse s'échauffe d'elle-même, mais il est nécessaire d'achever la réaction en chauffant légèrement.

Le produit pâteux, qui résulte de cette opération, est traité par l'éther bien exempt d'alcool. On débarrasse la solution éthérée des composés chlorés et de l'acide caproïque par l'addition d'une lessive faible de potasse, et de l'eau au moyen du chlorure de calcium; une simple évaporation au bain-marie donne ensuite l'anhydride.

C'est une huile plus légère que l'eau, neutre aux papiers réactifs, d'une odeur rappelant à la fois celle de l'acide caproïque et celle du beurre de coco. Chauffée à l'air libre, elle donne des vapeurs aromatiques et laisse un léger résidu charbonneux. Elle régénère l'acide caproïque quand elle est exposée à l'air humide et rapidement par l'ébullition avec les alcalis.

DÉRIVÉS BROMÉS ET IODÉS DE L'ACIDE CAPROÏQUE NORMAL.

Acide bromocaproïque, $C^{12}H^{11}BrO^4$.

L'acide hydrosorbique se dissout à zéro dans son volume d'acide bromhydrique fumant et donne une huile incolore, se décomposant par distillation, et dont la formule est $C^{12}H^{11}BrO^4$. Cette huile ne se concrète pas à — 18 degrés. Réduite par l'amalgame de sodium, elle donne de l'acide caproïque bouillant de 204 à 205 degrés, accompagné d'acide hydrosorbique régénéré.

Par l'action de l'eau et des alcalis, elle donne un acide oxycaproïque.

Acide dibromocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^2O^4$.

Il se produit par la dissolution de l'acide sorbique, $C^{12}H^8O^4$, dans l'acide bromhydrique fumant en grand excès. Il se sépare sous forme d'une huile dense, qui se solidifie au bout de peu de temps et se dépose de sa dissolution dans le sulfure de carbone en cristaux volumineux et limpides, fusibles à 68 degrés ; il est également soluble dans la benzine. Décomposé par l'eau à 100 degrés ou par le carbonate de sodium, il donne de l'acide sorbique et un acide oxyhydrosorbique encore mal étudié. Il est isomérique avec l'acide isodibromocaproïque produit par fixation de Br^2 sur l'acide hydrosorbique.

Acide tétrabromocaproïque, $C^{12}H^8Br^4O^4$.

C'est le produit d'addition du brome à l'acide sorbique; il est beaucoup plus stable que le composé dibromé, l'eau à 100 degrés ne l'altère pas, et le carbonate de sodium l'attaque sans produire de réaction bien nette.

Acide iodocaproïque, $C^{12}H^{11}IO^2$.

S'obtient par addition d'acide iodhydrique à l'acide hydrosorbique; il présente les mêmes propriétés que l'acide bromocaproïque (Fittig et Stahl; Stahl, Landsberg et Engelhorn).

§ 2.

ACIDE ISOCAPROIQUE.

Équiv................ $C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^8,C^4H^4(O^4)$.

Atom................ $C^6H^{12}O^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle CH - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

SYN. — *Acide isoamylcarbonique, isobutylacétique* ou *acide caproïque ordinaire.*

C'est la formule qu'on lui attribue en le considérant comme l'isomère caproïque, correspondant à l'acide valérique inactif (isopropylacétique); mais la réaction de la potasse sur le cyanure d'amyle ordinaire peut aussi donner naissance à un isomère, correspondant à l'acide méthyléthylacétique, et dont la formule serait :

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\Big\rangle CH - CH^2 - CO^2H.$$

On doit à MM. Frankland et Kolbe le mode usuel de préparation de l'acide isocaproïque, qui consiste à transformer l'alcool amylique ordinaire en composé cyané que l'on décompose ensuite par la potasse alcoolique; depuis on l'a obtenu de plusieurs autres façons : en dirigeant un courant d'acide carbonique dans l'alcool amylique en présence de l'amalgame de sodium (Catton), ou en faisant agir l'oxychlorure de carbone sur l'hydrure d'amyle et en décomposant par l'eau le chlorure obtenu (Harnitz-Harnitsky), ou bien encore par l'action directe d'un courant d'acide carbonique sur l'amylsodium, $C^{10}H^{11}Na$, composé résultant de l'action de l'iodure d'amyle sur l'amalgame de sodium (Wanklyn et Schenck).

Suivant M. Mielck et M. Williams, le brome transforme l'acide pyrotérébique, $C^{12}H^{10}O^4$, en acide dibromocaproïque, que l'on peut convertir en acide isocaproïque en le chauffant, à 190 degrés, avec de l'acide iodhydrique concentré. L'acide isocaproïque est également, d'après M. Rohn, l'un des produits de la saponification par la baryte de l'isobutylacétoacétate d'éthyle :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2CH - CH^2\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\rangle CH - CO^2 - C^2H^5.$$

On avait cru devoir rapporter à l'acide isocaproïque le composé qui prend naissance dans l'action du brome sur l'acide hydrosorbique (Fittig et Stahl); mais, d'après des travaux plus récents, la réduction de ce corps bromé donnerait de l'acide normal bouillant à 204-205 degrés.

La leucine traitée par l'acide iodhydrique donne, d'après M. Huefner, un acide isocaproïque obtenu en trop petite quantité pour fixer sa constitution. Enfin, l'acide isocaproïque a été trouvé dans le goudron animal.

L'acide pyrotérébique, chauffé à 190 degrés avec de l'acide iodhydrique

fumant et du phosphore rouge, se transforme en acide isocaproïque (Williams, Mielck).

Préparation. — Au moyen du cyanure d'amyle. Voici comment MM. Brazier et Gossleth ont appliqué le procédé de Frankland et Kolbe : on distille 1 partie de cyanure de potassium avec 3 parties d'amylsulfate de potasse, en ayant soin de recueillir à part ce qui passe de 130 à 150 degrés ; on fait bouillir le liquide au réfrigérant à reflux, pendant une demi-heure, avec une solution alcoolique de potasse, on ajoute de l'eau à la masse, qui s'est épaissie, et l'on distille pour entraîner l'alcool, l'ammoniaque qui restait encore et des produits secondaires, alcool amylique et amylamine. On reprend le résidu par l'eau, la solution convenablement concentrée à chaud laisse déposer, par refroidissement, des cristaux de caproate de potassium que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu. On purifie par distillation l'acide mis en liberté, on ne recueille que ce qui passe vers 198 degrés, les produits supérieurs contenant surtout du caproate d'amyle.

M. Wurtz prépare le cyanure d'amyle, par double décomposition, avec l'iodure d'amyle et le cyanure de potassium, suivant la méthode que M. Williamson a appliquée à la préparation du cyanure d'éthyle.

Le cyanure de potassium du commerce n'étant jamais pur, M. Wurtz lui substitue le produit de la calcination du ferrocyanure en vase clos; la masse noire, qui renferme du cyanure de potassium pur, est finement pulvérisée et introduite dans un ballon avec quatre à cinq fois son poids d'alcool. On porte à l'ébullition dans un appareil à reflux, puis on ajoute l'iodure d'amyle en quantité insuffisante pour décomposer tout le cyanure. On continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'une portion du liquide alcoolique, étant précipitée par l'eau, donne un liquide éthéré qui surnage et qui ne renferme plus d'iode. Il est facile de vérifier ce dernier point en brûlant une goutte de ce liquide sur le bord d'un tube bouché, que l'on renverse sur la flamme d'une lampe à gaz. La plus légère trace d'iode se fait reconnaître à une coloration brune de la partie qui se volatilise et qui se condense en stries sur les parois du tube. Dès que la décomposition est complète, on laisse refroidir, et, après avoir séparé le liquide des cristaux d'iodure de potassium qui se sont déposés, on le précipite par l'eau. La couche éthérée, qui se forme, est lavée à l'eau déshydratée par le chlorure de calcium et purifiée par distillation. La plus grande partie passe vers 155 degrés, c'est du cyanure d'amyle pur. Il ne reste plus qu'à le décomposer par la potasse alcoolique, comme il est dit précédemment.

L'acide préparé de la sorte, par M. Wurtz, et dérivé sans doute d'un alcool amylique de fermentation actif, déviait à droite le plan de polarisation de la lumière de 2°,43 sous une épaisseur de 200 millimètres (rayon rouge).

Il est probable qu'en partant d'un alcool amylique inactif on aurait, par cette voie, un acide sans action sur la lumière polarisée. Au reste, d'après M. Rossi, les acides dérivés de ces divers cyanures d'amyle seraient identiques.

Propriétés. — L'acide isocaproïque est un liquide huileux, inflammable, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide normal, le vinaigre et la sueur; il bout à 198 degrés (Brazier et Gossleth ; Wurtz).

Il se distingue de l'acide normal par son point d'ébullition moins élevé, par la densité de son éther, par la composition et la solubilité de quelques-uns de ses sels.

Il bout à 198°,6-198°,8 (Rhon); à 199°-199°,5 (Mielk); à 199°,7 (corrigé), pression 732 millimètres (Lieben et Rossi).

L'électrolyse de l'acide isocaproïque actif susmentionné a donné à M. Wurtz de l'amyle dextrogyre déviant le plan de polarisation de la lumière de 6°,39, pour le rayon rouge et sous une épaisseur de 200 millimètres.

Le brome attaque l'acide isocaproïque, à la température de 140 degrés, en produisant de l'acide bromocaproïque.

L'oxydation de l'acide isocaproïque par le permanganate de potasse donne, d'après M. Bredt, un oxacide, $C^{12}H^{12}O^6$, qui se décompose en eau et en une lactone $C^{12}H^{10}O^4$.

L'action prolongée de l'acide nitrique le transforme en un acide lactonique dérivant de cette lactone, qui doit se former tout d'abord.

Enfin, les dissolutions d'acide chromique à 5 pour 100 n'ont pas d'action sur l'acide isocaproïque (Chapmann et Thorp).

ISOCAPROATES.

Sel de baryum, $C^{12}H^{11}BaO^4 + H^2O^2$. — Il diffère de celui de l'acide normal par son eau de cristallisation et sa plus grande solubilité ; 100 parties de dissolution saturée à 18°,5, contiennent 34,5 de sel anhydre (Lieben et Rossi).

Sel de calcium, $C^{12}H^{11}CaO^4 + 1\,1/2H^2O^2$. — 100 parties de dissolution à 18°,5 renferment 11,35 parties de sel anhydre.

D'après Rohn, ces deux sels préparés soit avec l'acide provenant de l'acide pyrotérébique, soit avec celui que l'on dérive de l'isocyanure d'amyle, cristalliseraient en aiguilles anhydres. Par distillation sèche ils donnent, entre autres produits, de la diisoamylacétone.

Sel d'argent. — Il se dépose de sa solution chaude en grandes feuilles, suivant Frankland et Kolbe, ou en larges tables peu impressionnables à la lumière, d'après Frankland et Duppa. On l'aurait même obtenu en touffes d'aiguilles.

DÉRIVÉS BROMÉS DE L'ACIDE ISOCAPROÏQUE.

Acide monobromoisocaproïque, $C^{12}H^{11}BrO^4$.

Il a été obtenu par Cahours en faisant réagir le brome sur l'acide caproïque, dans les rapports de 3 à 2 en poids, en tubes scellés, à la température de 140 degrés. Le produit purifié est un liquide bouillant à 240 degrés, dont l'odeur rappelle celle de l'acide caproïque, quoique beaucoup moins désagréa-

ble. Il se transforme en acide leucique par la potasse ou l'oxyde d'argent, et en acide amidocaproïque, ou leucine, par l'ammoniaque.

D'après M. Elisahoff, la leucine obtenue avec l'acide isocaproïque diffère de la leucine naturelle.

Antérieurement, M. Huefner avait obtenu, par le procédé de Cahours, avec un acide caproïque de fermentation bouillant à 195 degrés, une leucine qu'il considérait comme identique avec le produit naturel.

Acide dibromoisocaproïque, $C^{12}H^{10}Br^2O^4$.

Lorsqu'on ajoute 1 molécule de brome Br^2 à de l'acide pyrotérébique, dissous dans le sulfure de carbone, on obtient un liquide épais qui laisse déposer à la longue des cristaux d'acide dibromocaproïque $C^{12}H^{10}Br^2O^4$.

Cet acide cristallise, dans le sulfure de carbone, en cristaux volumineux et incolores, fusibles à 99 degrés; il est insoluble dans l'eau bouillante qui le décompose brusquement (Mielck).

On a obtenu par fixation de Br^2 sur l'acide hydrosorbique un acide isodibromocaproïque, qui se décompose déjà à 50 degrés (Stahl, Landsberg et Engelhorn).

Nous croyons utile de placer ici un tableau dressé par M. Lieben, résumant les caractères les plus essentiels de l'acide caproïque normal, de celui qui résulte de la fermentation, et, enfin, de l'acide ordinaire dérivé de l'alcool amylique de fermentation. Il fait ressortir l'identité des deux premiers acides et leur différence avec le dernier.

	ACIDE CAPROÏQUE ORDINAIRE.	ACIDE NORMAL DE SYNTHÈSE	ACIDE DE FERMENTATION.
Acide libre.	Bout à 199°,7 sous la pression de 732^{mm}. Faiblement actif. (Lieben et Rossi.)	Bout à 204°,5 à 205°,5 us la pression de 738^{mm},5. Poids spécifique à 0° : 0 9449 ; à 20° : 0,9294 ; à 40° : 0,9172 ; à 99° : 0,8947. (Lieben et Rossi.)	Bout à 205° sous la pression de 746^{mm}. Poids spécifique à 0° : 0,9438 ; à 20° : 0,928 ; à 40° : 0,9164. Complètement inactif. (Lieben.)
Éther éthylique.	Bout à 160°,4 (corr. 2°,6) sous la pression de 737^{mm}. Poids spécifique à 0° : 0,887 ; à 20° : 0,8705 ; à 40° : 0,8566. (Lieben et Rossi.)	Bout à 165°,5 à 166° (corr. 3°,1) sous la pression de 735^{mm},8. Poids spécifique à 0° : 0,8898 ; à 20° : 0,8732 ; à 40 : 0,8594. (Lieben et Rossi.)	Bout à 166°,9-167°,3 (corr. 3°,5) sous la pression de 738^{mm}. Poids spécifique à 0° : 0,8898 ; à 20° : 0,8728 ; à 40° : 0,8596. (Lieben.)
Sel de calcium (en atomes).	$Ca(C^6H^{11}O^2)^2 + 3H^2O$. 100 parties de solution aqueuse saturée à 18°,5 renferment 11^p,3 de sel anhydre. Solubilité plus grande à chaud. (Lieben et Rossi.)	$Ca(C^6H^{11}O^2)^2 + H^2O$. 100 parties de solution aqueuse à 18°,5 renferment 2^p,70 de sel anhydre. A peine plus soluble à chaud. (Lieben et Rossi.)	$Ca(C^6H^{11}O^2)^2 + H^2O$. 100 parties de solution aqueuse à 21°-22° renferment 4 p. de sel anhydre. (Grillone.) $Ca(C^6H^{11}O^2)^2 + H^2O$. 100 parties à 19°,5 renferment 2^p,75 de sel anhydre. (Kottal.)
Sel de baryum (en atomes).	$Ba(C^6H^{11}O^2)^2 + 2H^2O$. 100 parties de solution aqueuse saturée à 18°,5 renferment 34^p,5 de sel anhydre. Moins soluble à chaud. (Lieben et Rossi.)	$BaC(^6H^{11}O^2)^2$. 100 parties de solution aqueuse à 18°,5 renferment 8^p,49 de sel anhydre. Beaucoup plus soluble à chaud. (Lieben et Rossi.)	$Ba(C^6H^{11}O^2)^2$. 100 parties de solution aqueuse à 21°-22° renferment 8^p,3 de sel. (Grillone.) $Ba(C^6H^{11}O^2)^2 + 3H^2O$. 100 parties de solution aqueuse à 23° renferment 11^p,53 de sel. (Kottal.)

§ 3.

ACIDE DIÉTHYLACÉTIQUE.

SYN. — *Acide pseudocaproïque, hydroéthylcrotonique.*

Équiv............. $C^{12}H^{12}O^4 = (C^4H^4)^3(O^4)$.

Atom................ $C^6H^{12}O^2 = \frac{(C^2H^5)}{(C^2H^5)} \!\!> CH - CO^2H$.

Il a été obtenu, pour la première fois, par Frankland et Duppa, qui l'ont formé synthétiquement en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éther disodacétique, ce qui donne, conformément à l'équation suivante :

$$CHNa^2 - CO^2.C^2H^5 + 2\,C^2H^5I = 2\,NaI + \frac{C^2H^5}{C^2H^5}\!\!> CH - CO^2C^2H^5.$$

le diéthylacétate d'éthyle. Ce produit se trouve dans les portions qui passent de 120 à 160 degrés. On le saponifie par la potasse alcoolique, et, après avoir chassé l'alcool, on décompose le résidu par l'acide sulfurique étendu ; on distille pour recueillir l'acide mis en liberté.

Schnapp l'a préparé en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'éther diéthylacétique.

Il se forme, ainsi, le sel de soude de l'acide α diéthyl-β-oxybutyrique :

$$CH^3 - CO - \underset{(C^2H^5)^2}{\overset{}{C}} - COOC^2H^5 = CH^3 - CHOH - \underset{(C^2H^5)^2}{C} - COONa + NaOH + C^2H^5OH.$$

Cet acide mis en liberté est un liquide sirupeux, qui se dédouble, presque complètement, à la distillation en aldéhyde éthylique et acide diéthylacétique :

$$CH^3 - CHOH - \underset{(C^2H^5)^2}{C} - COOH = CH^3 - COH + CH - (C^2H^5)^2 - CO^2H.$$

D'après Burton, lorsqu'on traite l'acide diéthyl-β-oxybutyrique par le pentachlorure de phosphore en présence d'oxychlorure, on obtient de l'acide diéthylacétique ; on arrive au même but en chauffant en vase clos, à 120 degrés, l'acide diéthyl-β-oxybutyrique avec de l'acide iodhydrique, ou en l'abandonnant, même à la température ordinaire, avec de l'acide iodhydrique ou de l'acide bromhydrique.

Le diéthyloxalate d'éthyle, traité par le perchlorure de phosphore, engendre

l'éther éthylique d'un acide caproïque chloré, qui se dédouble par la distillation en acide chlorhydrique et en éthylcrotonate d'éthyle, et qui donne, par hydrogénation avec l'amalgame de sodium et par une saponification consécutive, de l'acide diéthylacétique. Markownikoff l'appelle isocaproïque (Franckland et Duppa, Geuther, Markownikoff et Drobjasgin).

En faisant réagir l'acide bromhydrique, en grand excès et en solution saturée à zéro, sur l'acide éthylcrotonique (fondant à 41 degrés et distillant à 209 degrés), Al. B. Howe a obtenu un produit d'addition, $C^6H^{11}BrO^2$. Celui-ci, traité par l'amalgame de sodium, comme l'a également fait Fittig, se transforme en un acide saturé, $C^{12}H^{12}O^4$, distillant à 194-195 degrés et ne se concrétant pas à 15 degrés. D'après la formule admise pour l'acide éthylcrotonique :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^4 \end{matrix} \Big\rangle C - CO^2H,$$

cet acide doit être de l'acide diéthylacétique ; cette identité paraît probable sans être complètement démontrée.

Saytzeff l'a préparé en chauffant au bain-marie, dans un appareil à reflux, de l'iodure de diéthylcarbinol :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} H \\ I, \end{matrix}$$

avec du cyanure de potassium ; le nitrile ainsi produit est converti en acide par le procédé classique.

On a encore obtenu l'acide diéthylacétique : en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur un mélange d'éthylate et d'acétate de soude (Geuther, Fröhlich et Loos), et en chauffant à 170-180 degrés l'acide diéthylmalonique, qui se dédouble en acide diéthylacétique et gaz carbonique (Conrad).

Propriétés. — L'acide diéthylacétique est un liquide transparent, incolore, non solidifiable à — 15 degrés (Fittig), d'une odeur propre, mais tout à fait distincte de celle de l'acide caproïque ordinaire ; il bout à 195-197 degrés ; densité à 15 degrés : 0,945 (Schnapp). Il bout à 190 degrés sous la pression de $756^{mm},5$; densité à zéro : 0,9335 ; à 18 degrés : 0,9196 ; coefficient de dilatation entre zéro et 18 degrés : 0,00095 (Saytzeff). D'après ce dernier, M. Schnapp n'aurait pas eu un acide absolument pur.

Son éther éthylique bout à 151 degrés (pression : $751^{mm},4$). L'éther éthylique de l'acide obtenu par Howe, au moyen de l'acide éthylcrotonique, bout à 151°,5.

DIÉTHYLACÉTATES.

Diéthylacétate d'argent, $C^{12}H^{11}AgO^4$. — Ce sont des aiguilles brillantes qui prennent naissance dans la solution aqueuse, saturée à chaud. 1 partie de

ce sel se dissout dans 131 parties d'eau à 100 degrés, et dans 209,4 à 20 degrés.

Sel de baryum, $C^{12}H^{11}BaO^4 + H^2O^2$. — Il se dépose de sa solution aqueuse en croûtes cristallines, et au sein de l'alcool en agrégats d'aiguilles rayonnées; d'après Conrad, il cristallise en tables hexagonales allongées (Fittig, Saytzeff). Schnapp le décrit comme cristallin et déliquescent.

Le sel de Howe est constitué par des cristaux transparents et solubles, contenant la même quantité d'eau.

Diéthylacétate de calcium, $C^{12}H^{11}CaO^4$. — Gommeux, soluble dans l'eau et l'alcool (Saytzeff). Il se dépose de sa dissolution alcoolique en cristaux prismatiques; 100 parties de dissolution aqueuse, à 23 degrés, contiennent 20,7 parties de sel (Conrad). D'après Fittig, il cristallise en lamelles contenant 1/2 H^2O^2, et 100 parties de solution aqueuse renferment, à 26°,5, 16 parties de sel anhydre; il est moins soluble à chaud qu'à froid. Selon M. Saytzeff, 100 parties de dissolution contiennent à 18°,5, 24,65 parties de sel anhydre. Le sel de Howe renferme également 1/2 H^2O^2 et est plus soluble à froid qu'à chaud.

Diéthylacétate de plomb. — Du sein de l'eau il se dépose en prismes, qui dans quelques cas forment des faisceaux de cristaux d'un pouce de longueur, assez peu solubles. Ils sont mous et fondent quand on les retire du cristallisoir. A 160 degrés, ce sel perd son eau de cristallisation et se décompose.

Diéthylacétate de zinc. — Il est plus soluble à froid qu'à chaud, et se présente en faisceaux de cristaux. Il fond déjà à la chaleur du bain-marie.

Sel ferrique. — C'est un précipité jaune qui s'obtient en précipitant le diéthylacétate d'ammoniaque par le perchlorure de fer. Il est insoluble dans un excès de perchlorure.

DÉRIVÉ BROMÉ DE L'ACIDE DIÉTHYLACÉTIQUE.

A été obtenu par Howe dans l'action d'un excès d'acide bromhydrique sur l'acide éthylcrotonique. Il cristallise difficilement, car il fond à 25 degrés et même plus bas en présence de l'eau. Il n'est pas parfaitement établi que l'acide qui en dérive soit identique avec l'acide diéthylacétique.

§ 4.

ACIDE MÉTHYLPROPYLACÉTIQUE.

Équiv.............. $C^{12}H^{12}O^4 = C^2H^2,C^6H^6,C^4H^4(O^4)$.

Atom.............. $C^6H^{12}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \rangle CH - CO^2H$.

Saytzeff a préparé le nitrile correspondant à cet acide, en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'iodure d'amyle secondaire :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHI - CH^3,$$

obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'amylène en solution alcoolique.

Le cyanure de potassium réagit ici bien plus difficilement qu'avec l'iodure de diéthylcarbinol, aussi est-il nécessaire de chauffer pendant quarante-huit heures, en tubes scellés, à une température de 110-120 degrés. Le cyanure est ensuite changé en acide par un procédé bien connu.

Cet acide est contenu avec plusieurs autres acides gras, en particulier avec l'acide isobutyrique, dans l'huile de résine. Pour le séparer, on transforme les acides en éthers éthyliques que l'on fractionne. Ce qui passe de 150 à 155 degrés est du caproate d'éthyle. On convertit cet éther en sel de calcium que l'on purifie et que l'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Récemment, Liebermann et Scheibler l'ont obtenu par la réduction de l'α-méthyl-valérolactone, qui représente elle-même la première phase de la réaction de l'acide iodhydrique sur la saccharine.

Cette lactone chauffée pendant quatre heures, en tubes scellés, à la température de 200 degrés, avec de l'acide iodhydrique de densité 1,7 et du phosphore rouge, se transforme en acide caproïque. On décante la couche qui surnage l'acide iodhydrique et on l'agite avec de l'éther et du carbonate de potasse. Le liquide se divise en trois couches, dont les deux inférieures contiennent l'acide en combinaison potassique. Celui-ci, mis en liberté à l'aide d'un acide, présente toutes les propriétés de l'acide méthylpropylacétique de Saytzeff.

M. Kiliani a réalisé la même transformation en partant de l'isosaccharine.

Cet acide se forme encore, d'après Lieben et Zeisel :

Par oxydation de la méthylpropylacétaldéhyde (capraldéhyde) obtenue dans l'hydrogénation de la méthyléthylacroléine ;

Par oxydation, au moyen du mélange chromique, du méthylpropylcarbincarbinol $C^3H^7 - CH - (CH^3) - CH^2OH$ (alcool hexylique) qui se produit dans l'hydrogénation précédente ;

Enfin dans la réduction de l'acide méthyléthylacrylique par l'acide iodhydrique ou par le zinc et l'acide bromhydrique.

Jones l'a obtenu dans la distillation sèche de l'acide α-méthylpropyl-β-oxybutyrique.

Liebermann et Kleemann l'ont préparé par la saponification de l'éther méthylpropylacétacétique :

Celui-ci est chauffé, pendant quatre heures, avec de la potasse alcoolique (10 parties de cet éther, 20 parties de potasse, 3 parties d'eau et 3 parties d'alcool) ; on lave le produit de la réaction à l'éther et l'on neutralise par l'acide sulfurique. L'acide méthylpropylacétique surnage à l'état d'huile brune ; une portion reste en solution, on l'en extrait par l'éther. L'acide est purifié par distillation.

Propriétés. — Point d'ébullition : 193 degrés (pression : 748 millimètres) (Saytzeff) ; 193-194 degrés (Kelbe et Warth, Liebermann et Scheibler et Kleemann, Lieben et Zeisel).

Densité à zéro = 0,9414 ; à 18 degrés = 0,9279 (Saytzeff) ; à 15 degrés = 0,9286 (Liebermann et Kleemann) ; à 25 degrés = 0,9231 (Liebermann et Scheibler).

Coefficient de dilatation de zéro à 18 degrés = 0,00080 (Saytzeff) ; = 0,00075 (Liebermann et Scheibler).

Il a une légère odeur d'acide caproïque ; il se dissout dans l'ammoniaque et ne décompose les carbonates qu'avec le concours de la chaleur. L'eau en dissout 0,57 pour 100 à 17 degrés. Il est inactif sur la lumière polarisée.

Son éther éthylique bout à 153 degrés ; à 152 degrés (pression : 752 millimètres) selon Lieberman et Scheibler ; densité à zéro = 0,8816 ; coefficient de dilatation entre zéro et 18 degrés = 0,00092.

MÉTHYLPROPYLACÉTATES.

Sel de potassium et de sodium. — Masse gommeuse (Kelbe et Warth).

Sel d'argent. — Obtenu au moyen du carbonate d'argent, il se dépose de sa solution dans l'eau chaude en petites aiguilles blanches.

En traitant la solution ammoniacale de l'acide par un sel d'argent soluble, on obtient, également, un précipité blanc peu soluble et peu impressionnable à la lumière ; séché à 90 degrés, il perd une petite quantité d'acide (Saytzeff, Liebermann et Scheibler et Kleemann, Kelbe et Warth).

Il est soluble dans 215,6 parties d'eau à 20 degrés et dans 111,8 parties à 100 degrés.

Méthylpropylacétate de chaux, $C^{12}H^{11}CaO^4$. — Il cristallise, par l'évaporation spontanée de sa dissolution aqueuse, en longues aiguilles soyeuses et brillantes, contenant 1 1/4 H^2O^2 et se dépose, à la température de 50 degrés, en petites aiguilles groupées en mamelons. Il est aisément soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux anhydres mamelonnés. Les dissolutions aqueuses saturées à froid et concentrées par la chaleur donnent un sirop épais, qui se concrète peu à peu en une masse solide cristalline.

100 parties d'eau dissolvent à 17 degrés : 11,81 parties de ce sel; à 50 degrés : 7,5 parties; à 100 degrés : 7,5 parties (Kelbe et Warth).

Selon M. Saytzeff, 100 parties de dissolution aqueuse contiennent à 18°,5, 23,89 parties de sel anhydre.

D'après Lieben et Zeisel, le méthylpropylacétate de chaux pourrait cristalliser avec 1/2 H^2O^2, 2 H^2O^2 et 2 1/2 H^2O^2; il se séparerait de sa dissolution alcoolique avec 1/2 H^2O^2.

Lieberman et Kleemann ont obtenu, par cristallisation dans l'eau, le même sel que Kelbe et Warth renfermant 1 1/4 H^2O^2 d'eau de cristallisation.

Si l'on concentre une dissolution aqueuse jusqu'à ce que le sel s'en sépare l'état solide et si alors on redissout par quelques gouttelettes d'eau, il se dépose, promptement, un sel cristallisé en longues aiguilles soyeuses, contenant 4 H^2O^2 (Kiliani).

Méthylpropylacétate de baryum. — Se sépare de ses dissolutions alcooliques ou aqueuses en un sirop épais, qui dans l'exsiccateur se prend en une masse gommeuse.

Méthylpropylacétate de plomb, $C^{12}H^{11}PbO^4 + 2\ 1/2\ H^2O^2$? — Se dépose lentement, par évaporation de sa dissolution aqueuse, en longues aiguilles qui atteignent jusqu'à 2 pouces de long et paraissent contenir 2 1/2 H^2O^2 de cristallisation. Ces cristaux sont mous, ils fondent à 43 degrés, c'est-à-dire plus bas que ceux du diéthylacétate de plomb.

Ces deux sels perdent leur eau de cristallisation à 160 degrés (Liebermann et Scheibler).

Le méthylpropylacétate de plomb est très difficile à préparer cristallisé. On l'obtient généralement, sous la forme d'une huile lourde, en chauffant l'acide avec du carbonate de plomb, épuisant la masse par l'alcool et traitant la solution par l'eau. Il est très soluble dans l'eau et soluble dans l'éther (Liebermann et Kleemann).

Méthylpropylacétate de zinc, $C^{12}H^{11}ZnO^4$. — Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Ses dissolutions ne cristallisent pas à la température ordinaire; par évaporation à chaud on n'obtient que des membranes gluantes, mais à la température de 30 degrés, il se dépose des aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 72 degrés (Kelbe, Warth, Liebermann et Kleemann).

Méthylpropylacétate de cuivre. — Le sel neutre $C^{12}H^{11}CuO^4$ est un précipité vert sombre que l'on obtient en précipitant, à la température ordinaire, le sel de chaux par le chlorure cuivrique. Si l'on opère à chaud, le précipité de couleur vert clair est un sel basique, $C^{12}H^{11}CuO^4$, 2 CuO (Kelbe et Warth).

Sel de cadmium, $C^{12}H^{11}CdO^4$. — Kelbe et Warth l'ont d'abord obtenu en masse gélatineuse, dans laquelle prennent naissance, après plusieurs semaines, des cristaux bien formés et très brillants.

Sel ferrique. — Précipité couleur de chair, soluble dans un excès de chlorure ferrique qu'il colore en rouge.

§ 5.

ACIDE DIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv. . . . . $C^{12}H^{12}O^4 = (C^2H^2)^2(C^4H^4)^2(O^4)$.

Atom. . . . . $C^6H^{12}O^2 = \left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{matrix}\right\rangle C - CO^2H$.

Il a été obtenu, par Wischnegradsky, en faisant réagir l'iodure de diméthyléthylcarbinol sur le cyanure double de potassium et de mercure.

Les produits de cette réaction passent de 130 à 190 degrés, ils contiennent le diméthyléthylacétonitrile, que l'on isole en recueillant le liquide bouillant à 130 degrés, et que l'on purifie en le solidifiant dans un mélange de glace et de sel marin. Pour transformer le nitrile, Wischnegradsky le chauffe en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique fumant, d'abord pendant six jours à 100 degrés, puis durant deux jours à 120 degrés.

D'après Lawrinowitsch, cet acide se forme dans l'oxydation, par l'acide chromique, d'une pinacoline dérivée de la méthyléthylacétone.

L'acide diméthyléthylacétique a une faible odeur d'acide gras, il bout à 187 degrés et se prend à 14 degrés en masse cristalline. Il est insoluble dans l'eau et présente beaucoup d'analogie, ainsi que ses sels, avec l'acide triméthylacétique. Ces derniers ont été décrits par Wischnegradsky.

DIMÉTHYLÉTHYLACÉTATES.

Sel de soude. — Le sel neutre est très soluble et incristallisable. L'addition d'acide diméthyléthylacétique à cette dissolution détermine la précipitation d'un sel moins soluble, cristallisé en aiguilles groupées en étoiles.

Diméthyléthylacétate de baryum, $C^{12}H^{11}BaO^4 + 2\,1/2\,H^2O^2$. — Il cristallise en grandes tables transparentes, qui perdent à l'air leur eau de cristallisation ; facilement soluble dans l'eau, il forme des solutions sursaturées ; ses dissolutions perdent un peu d'acide à l'ébullition.

Diméthyléthylacétate de calcium. — Aiguilles fines et brillantes, très solubles.

Sel de magnésium. — Masse gommeuse.

Diméthyléthylacétate de plomb. — C'est un précipité blanc, volumineux, qui, chauffé avec de l'eau et un peu d'acide diméthyléthylacétique, donne des aiguilles fines et soyeuses d'un sel acide.

Diméthyléthylacétate de cuivre. — Précipité d'un vert bleuâtre, insoluble

dans l'eau. Sa dissolution alcoolique laisse déposer des prismes vert foncé, qui s'effleurissent facilement à l'air.

Diméthyléthylacétate d'argent, $C^{12}H^{11}AgO^4$. — C'est un précipité blanc, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, d'où il cristallise en faisceaux d'aiguilles fines, brillantes et soyeuses, qui noircissent un peu à la lumière.

Diméthyléthylacétate de zinc, $C^{12}H^{11}ZnO^4$. — On l'obtient, sous forme d'un volumineux précipité, par le mélange de solutions tièdes du sel de soude et de sulfate de zinc. Dissous dans une grande masse d'eau froide, il se dépose par vaporation spontanée en prismes transparents. Si l'on chauffe ses dissolutions saturées à froid (qui contiennent 2, 4 pour 100 de sel à 16 degrés), elles se comportent comme le triméthylacétate de zinc, c'est-à-dire qu'elles se troublent par la chaleur (Wischnegradsky).

DÉRIVÉS NITRÉS DE L'ACIDE DIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE (ACIDES NITROCAPROÏQUES).

A l'acide diméthyléthylacétique se rapportent les deux dérivés nitrés suivants :

1° ACIDE MONONITRODIMÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv. . . . . $C^{12}H^{11}AzO^8$.
Atom. . . . . $C^6H^{11}AzO^4 = (CH^3)^2 = \underset{\displaystyle CO^2H}{\overset{}{C}} - CH(NO^2) - CH^3$?

Cet acide, obtenu par Kullhem, et appelé par erreur « nitroheptylique », prend naissance dans la réduction de l'acide dinitrométhyléthylacétique, en solution alcoolique, au moyen de l'amalgame de sodium. La réaction est très vive et dégage de l'ammoniaque en abondance. On cesse d'ajouter de l'amalgame aussitôt qu'il se manifeste un dégagement sensible d'hydrogène. On neutralise incomplètement la dissolution avec l'acide sulfurique étendu, et on l'évapore à siccité. Le résidu, décomposé par l'acide sulfurique, abandonne une matière huileuse bleu verdâtre et presque solide.

Il cristallise par le refroidissement à zéro de ses dissolutions aqueuses chaudes, en prismes obliques à base carrée. Rapport des axes = 1 : 0,615; inclinaison = 83°,30'; il fond à 115-116 degrés et se volatilise déjà au-dessous de 100 degrés.

Le rendement est de 70 à 74 pour 100 du rendement théorique.

L'acide nitrodiméthyléthylacétique est bibasique; deux atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un métal, à cause de la présence du radical de l'acide nitrique, comme dans les dérivés nitrés de V. Meyer.

Il dissout l'acide nitreux en se colorant en bleu. On peut produire cette coloration, en le dissolvant dans un peu de potasse à laquelle on ajoute de

l'azotite de potasse puis de l'acide sulfurique. C'est un caractère qui rappelle celui des pseudo-nitrols.

L'étain et l'acide chlorhydrique réduisent l'acide nitrocaproïque en produisant de la méthylisopropylacétone et de l'hydroxylamine :

$$C^{12}H^{11}AzO^{8} + H^{2} = C^{10}H^{10}O^{2} + CO^{2} + AzH^{3}O^{2}.$$

L'acide nitrodiméthyléthylacétique paraît se former dans l'action du bromisobutyrate d'éthyle sur le potassiumnitréthane, ou encore dans la réaction de l'amalgame de sodium, ou de l'argent, sur un mélange de bromonitréthane et d'éther bromisobutyrique (Kullhem et Kachler).

MONONITRODIMÉTHYLÉTHYLACÉTATES.

Sel de sodium, $C^{12}H^{10}(AzO^{4})NaO^{4} + 3H^{2}O^{2}$. — Longs cristaux prismatiques (Kullhem).

Sel de baryte. — 1° Sel neutre, $C^{12}H^{9}(AzO^{4})Ba^{2}O^{4}$. — C'est une poudre blanche, dense, cristalline, qui se dépose lorsqu'on sature l'acide libre par la baryte et que l'on fait bouillir. Il détone à 120 degrés (Kachler).

2° Sel que l'on doit envisager, d'après ce qui est dit plus haut, comme acide :

$$C^{12}H^{10}(AzO^{4})BaO^{4} + 1\,{}^{1}/_{2}\,H^{2}O^{2}.$$

Il cristallise en grandes tables (Kullhem).

Sel d'argent, $C^{12}H^{11}(AzO^{4})AgO^{4}$. — Sel anhydre, en faisceaux de longues aiguilles.

2° ACIDE DINITRODIMÉTHYLÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv......... $C^{12}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.
Atom.......... $C^{6}H^{10}Az^{2}O^{6} = (CH^{3})^{2} = \underset{\displaystyle CO^{2}H}{C} - C(NO^{2})^{2} - CH^{3}$?

C'est le seul dérivé dinitré des acides gras. Il a été décrit d'abord par Kullhem sous le nom d'acide dinitroheptylique. Il se trouve avec d'autres acides, notamment avec l'acide camphoronique, dans les eaux mères de la préparation de l'acide camphorique, lorsqu'on oxyde le camphre par l'acide nitrique. On fait bouillir, pendant sept à huit jours, ces eaux mères avec de l'acide nitrique ordinaire additionné d'acide fumant. On décante la liqueur clarifiée par le repos, puis on recueille le sédiment sur un filtre et on le lave à l'eau froide, enfin on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante (Kullhem).

M. Kachler opère de la façon suivante :

Lorsque, après concentration, les eaux mères ne laissent plus déposer d'acide

camphorique, on les chauffe à feu nu, aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs rouges, puis l'on abandonne au froid le produit semi-résineux. Après plusieurs mois il devient cristallin ; on le fait alors digérer, pendant quelques jours, avec de l'eau froide et l'on filtre.

La partie insoluble renferme de l'acide camphorique et plusieurs autres produits. On élimine le premier par des cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante et l'on fait recristalliser la portion séparée par le refroidissement, jusqu'à ce qu'elle se dépose en paillettes miroitantes. C'est l'acide cherché. Les eaux mères provenant de 5 kilogrammes de camphre donnent ainsi 100 grammes d'acide.

L'acide dinitrodiméthyléthylacétique cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores qui, vues sous le microscope, sont des tables rhombiques dont les sommets aigus sont généralement tronqués. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique et cristallise de nouveau par le refroidissement.

Fusible à 215 degrés, il se sublime déjà à 140 degrés, en cristaux brillants. Chauffé, brusquement il détone ; toutefois il peut être distillé, lorsqu'on opère avec précaution.

L'acide dinitrodiméthyléthylacétique soumis, en solution alcoolique, à l'action hydrogénante de l'amalgame de sodium se transforme en acide mononitrodiméthylacétique; sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il se produit une réduction plus complète suivie d'un dédoublement en acide carbonique, méthylisopropylacétone et hydroxylamine ; cette réaction rappelle celle que présentent les dérivés de la série de l'éthane.

Traité à chaud par les alcalis, potasse ou baryte, il donne, comme produits principaux, de l'acide mononitré et de la méthylisopropylacétone (Kulhem, Kachler).

DINITRODIMÉTHYLACÉTATES.

Les dinitrodiméthyléthylacétates se décomposent vers 150 degrés, avec une légère déflagration. Ils ont été décrits par Kullhem.

Sel de sodium, $C^{12}H^{9}(AzO^{4})^{2}NaO^{4} + 4H^{2}O^{2}$. — Cristallise en tables rhomboïdales aiguës, facilement solubles et s'effleurissant à l'air.

Sel d'ammoniaque, $C^{12}H^{9}(AzO^{4})^{2}(AzH^{4})O^{4}$. — Se dépose par l'évaporation en prismes monocliniques.

Sel de baryum, $C^{12}H^{9}(AzO^{4})^{2}BaO^{4} + 2\,1/2\,H^{2}O^{2}$. — Cristaux prismatiques inaltérables à l'air.

D'après Kachler, il cristalliserait en aiguilles concentriques avec $1\,1/2\,H^{2}O^{2}$.

Sel de calcium, $C^{12}H^{9}(AzO^{4})CaO^{4} + 1\,1/2\,H^{2}O^{2}$. — Se dépose de sa solution concentrée en faisceaux de fines aiguilles.

Sel d'argent, $C^{12}H^9(AzO^4)^2AgO^4$. — Se précipite sous la forme d'une poudre cristalline, blanche, peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise dans l'eau bouillante en tables quadratiques ou octogonales.

§ 6.

ACIDE MÉTHYLISOPROPYLACÉTIQUE.

Équiv.......... $C^{12}H^{12}O^4 = C^2H^2(C^2H^2,C^4H^4)C^4H^4(O^4)$.
Atom.......... $C^6H^{12}O^2 = (CH^3)^2 = CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2H$.

Désigné quelquefois sous le nom d'acide isocaproïque; Markownikoff l'a préparé en transformant en nitrile l'iodhydrate d'amylène, dérivé de l'alcool amylique de fermentation, et en traitant ce nitrile par la potasse alcoolique. Mais l'amylène employé dans ce cas n'étant pas un produit unique, il paraît probable que l'acide en question n'est qu'un mélange d'acide diméthyléthylacétique et de méthylisopropylacétique.

Köbig a obtenu, depuis, cet acide en oxydant par l'acide chromique un alcool hexylique, le méthylisopropylcarbinol.

L'acide méthylisopropylacétique a une odeur de fruits.

SELS.

Sel de chaux. — Il cristallise en touffes, un peu plus solubles à chaud qu'à froid (Markownikoff). 100 parties de ses dissolutions contiennent à 15 degrés : 16,5 parties de sel anhydre (Köbig).

Sel d'argent, $C^{12}H^{11}AgO^4$. — Il se sépare de ses dissolutions bouillantes en flocons formés d'aiguilles microscopiques (Markownikoff).

BIBLIOGPAPHIE

ACIDES CAPROÏQUES ET LEURS DÉRIVÉS.

ALLEN B. HOWE. — Acide diéthylacétique dérivé de l'acide éthylcrotonique. *Liebig's Ann. Chem.*, XXXIV, 651.
ARZBAECHER. — Acide caproïque dans oxydation de l'huile de pavot. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 203.
BARRÉ. — Acide caproïque dans les produits de la distillation du bois. *Compt. rendus*, LXVIII, 1222.

Béchamp. — Acide caproïque par transformation de l'alcool sous l'influence de la craie de Sens et des matières organiques, etc. *Ann. chim. et phys.* [4], XIII, 105, en outre *Comptes rendus*, LXVIII, 1567, et LXIX, 669.
— Acide caproïque dans le gingko biloba. *Comptes rendus*, LVIII, 135, et *Bull. Soc. chim.*, II, 56.
Brazier et Cossleth. — Acide isocaproïque. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXV, 249. — Électrolyse de l'acide caproïque normal. *Ibid.*, 265.
Bredt. — Lactone de l'acide isocaproïque. *Deuts. chem. Gesells.*, 748 (1880), et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 438, et aussi *Liebig's Ann. chem.*, CCVIII, 55.
— Oxydation de l'acide isocaproïque. *Deuts. chem. Gesells.*, 1780, b. (1881), et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 54.
Bromeis. — Acide caproïque dans le beurre. *Ann. Chem. u. Pharm.* XLII, 66.
Burgmeister. — Acide caproïque dans l'acide butyrique. *Archiv. Pharm.* [2], CXLVIII, 199 et *Jahresb.*, 594 (1871).
Burton. — Acide diéthylacétique. *Americ. Journ.*, III, 393, et IV, 27, et *Jahresb.*, 654 (1882).
Cahours. — Action du brome sur l'acide caproïque. *Comptes rendus*, LIV, 175, et *Rép. chim. pure*, IV, 147.
Cahours et Demarçay. — Acide caproïque dans la fabrication des bougies. *Comptes rendus*, LXXXIX, 331.
Catton. — Production d'acide isocaproïque. *Chem. News* (1863), et *Zeitschr. f. Chem.*, VI, 652, et *Bull. Soc. chim.*, II, 375.
Chapmann et Trorp. — Action de l'acide chromique sur l'acide caproïque. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXLII, 167.
Chautard. — Acide caproïque dans les fleurs du Satyrium hircinum. *Comptes rendus*, LVIII, 639.
Chevreul. — Acides contenus dans le beurre, etc. *Ann. chim. et phys.* [2], XXIII, 22.
— Recherches sur les corps gras, 134 et 209.
Chiozza. — Préparation de l'acide caproïque et anhydride. *Comptes rendus*, XXXIV, 630, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 259.
Conrad. — Acide diéthylacétique par l'acide diéthylmalonique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCIV, 141.
Drobjasgin et Markownikoff. — Acide diéthylacétique par le diéthoxalate d'éthyle. *Deuts. chem. Gesells.*, VI (1873), 1175, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 217.
Elisakoff. — Acide leucique dérivé de l'acide caproïque de fermentation. *Deuts. chem. Gesells.*, XIV, 1401, a.
Erlenmeyer. — *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 1840, b.
— Dérivés halogènes. *Ibid.*, X, 639.
Erlenmeyer, Sigel et Belli. — Oxydation de l'acide caproïque normal. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 696, et *Bull. Soc. chim.*, XXII, 461.
Faget. — Acide caproïque. *Compt. rend.*, XXXVII, 730.
Favre et Silbermann. — Chaleur de combustion de l'acide caproïque. *Ann. chim. et phys.* [3], XXXIV, 440.
Fehling. — Préparation de l'acide caproïque normal. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LIII, 406, *Jahresber.*, 441 (1853).
Fittig. — Lactone de l'acide isocaproïque normal. *Deuts. chem. Gesells.*, 955, a (1880).
— Acide bromhydroéthylcrotonique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CC, 24.
Fittig et Stahl. — Acide bromocaproïque. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 119, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 503.
Fitz. — Acide caproïque normal par fermentation de la glycérine, etc. *Deutsch. chem. Gesells.*, IX, 1352, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 24.
Franchimont et Zincke. — Acide caproïque normal dérivé de l'essence d'héracléum. *Deuts. chem. Gesells.*, IV, 822, et *Bull. Soc. chim.*, XVII, 56.
Franckland et Duppa. — Acide diéthylacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXVIII, 221, et *Comptes rendus*, LX, 853.
— Action du chlorure de phosphore sur l'éther diéthyloxalique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 1, et *Ann. chim. et phys.* [4], V, 502.
Franckland et Kolbe. — Acide isocaproïque. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIX, 303.
— Acide caproïque. Caproate d'argent, etc. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXV, 302.
Freund. — Caproate de cuivre. *Journ. prak. Chem.* [2], III, 224, et *Jahresb.*, 547-595 (1871).
Geuther. — Éther diéthyloxalique, etc. *Jahresb.*, 456 (1867).
Geuther, Fröhlich et Loos. — Acide diéthylacétique, formation synthétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCII, 308, et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 571.

Görgey. — Acides gras du beurre de coco. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXVI, 290.

Grillone. — Acide caproïque dans la distillation de l'acide butyrique de fermentation. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXV, 127, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 308.

Grünsweig. — Acide caproïque dans le fruit du caroubier. *Ann. Chem. u. Pharm.* CLXII, 224.

Guckelberger. — Acide caproïque normal dans l'oxydation de la caséine. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXIV, 39.

Harnitz-Harnitsky. — Acide isocaproïque, formation synthétique. *Bull. Soc. chim.*, III, 365, et *Comptes rendus*, LX, 923.

Hjenko et Lasskowski. — Acide caproïque normal dans le fromage. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LV, 78.

Hoppe Seyler. — Acide caproïque dans la fermentation de la glycérine. *Deuts. chem. Gesells.*, (1879).

Howe (Allen B.). — Acide diéthylacétique dérivé de l'acide éthylcrotonique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CC, 21-42, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 651.

Huefner. — Acide bromoisocaproïque et leucine. *Journ. prak. Chem.* (nouv. sér.), 1, 6, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 57.

Jones. — Acide méthylpropylacétique dérivé de l'acide α-méthylpropyl-β-oxybutyrique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCXXVI, 291.

Joss. — Acide caproïque dans les calculs vésicaux. *Journ. für. prak. Chem.*, IV, 375.

Kachler. — Dérivés nitrés de l'acide diméthyléthylacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXCI, 145 et 155, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 456.

Kelbe. — Acide caproïque. *Deuts. chem. Gesells.*, 1157 a (1880), et *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 533.

Kelbe et Warth. — Acide méthylpropylacétique de l'huile de résine. *Deuts. chem. Gesells.*, 230 (1882), et *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 458.

Kiliani. — Acide méthylpropylacétique de l'isosaccharine. *Deuts. chem. Gesells.*, XVIII, 632.

Kottal. — Sels de l'acide caproïque de fermentation. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXX, 95, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 359.

Kraut. — Acide caproïque dans les eaux putrides. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CIII (nouv. sér., XXVII), 29, et *Ann. chim. et phys.* [3], LII, 109.

Kroemer et Grodski. — Acide caproïque dans les produits de la distillation du bois. *Deuts. chem. Gesells.*, XI, 1356, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 139.

Kullhem. — Dérivés nitrés de l'acide diméthyléthylacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVII, 45, et CLXIII, 231, et *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 324, et XX, 373.

Lawrinowitsch. — Acide diméthyléthylacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXXXV, 126, et *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 265 (*Corresp. russe*).

Lerch. — Butyro-caproate de baryum. Caproate d'argent, etc. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XLVIII, 220.

Lieben. — Acide caproïque de fermentation ; identité avec l'acide normal. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXX, 80; *Jahresb.*, 538 (1873), et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 358.

Lieben et Janecek. — Comparaisons d'acides caproïques d'origines diverses. *Liebig's Ann. Chem.*, CLXXXVII, 126, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 126.

Lieben et Rossi. — Acide caproïque normal. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLIX, 75, et CLXV, 118; *Deuts. chem. Gesells.*, III, 95, et *Bull. Soc. chim.*, XV, 82, et XIX, 312.

Lieben et Zeisel. — Acide méthylpropylacétique. *Monatsch. Chem.*, IV, 10 à 87 et 531 à 538, et *Bull. Soc. chim.*, XL, 39.

Liebermann et Kleemann. — Acide méthylpropylacétique par l'éther méthylpropylacétoacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, XVII, 918, et *Bull. Soc. chim.*, XLIII, 628.

Liebermann et Scheibler. — Acide méthylpropylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1821 (1883), et *Bull. Soc. chim.*, XLI, 589.

Linnemann. — Acide caproïque dans la fermentation butyrique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLX, 225.

Louguinine. — Acide caproïque normal. Chaleur de combustion. *Ann. chim. et phys.* [5], XXV, 140.

Markownikoff. — Acide méthylisopropylacétique? *Zeitschr. f. Chem.*, 502 (1866).

Markownikoff et Drobjasgin. — (Voy. ce dernier.)

Mielck. — Action du brome sur l'acide pyrotérébique, acide dibromoisocaproïque, etc. *Liebig's Ann. Chem.*, CLXXX, 45 à 71, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 399.

Muller. — Acide caproïque dans les huiles empyreumatiques des mélasses de betterave. *Jahresb.*, 499 (1852).

Oudemans. — Acide caproïque du beurre de coco. *Scheick. Verhand. Monderz*, III, 84, et *Rép. chim. appliq.*, 391 (1860); *Journ. prak. Chem.*, LXXXI, 367 et *Rép. chim. pure*, 305 (1861); *Journ. prak. Chem.*, LXXXIX, 201, et *Bull. Soc. chim.*, 570 (1863).

PONCHET. — Acide caproïque normal dans l'oxydation des graisses et de la paraffine. *Comptes rendus*, LXXXIX, 320, et *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 1453.
REDTENBACHER. — Acide caproïque dans l'oxydation de l'acide oléique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LIX, 41.
ROHN. — Synthèse de l'acide isocaproïque par l'isobutylacéto-acétate d'éthyle. *Liebig's Ann. chem.*, CXC, 305, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 510.
ROSSI. — Acide caproïque dérivé du cyanure d'amyle. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXXXIII, 176, et *Bull. Soc. chim.*, IV, 130.
SAYTZEFF. — Acide diéthylacétique et méthylpropylacétique et sels. *Deuts. chem. Gesells.*, 511 (1878), et *Liebig's Ann. chem.*, CXCIII, 349, et *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 374.
— Acide diéthylcrotonique (sels). *Journ. prak.* [2]. XXIII, 292.
SCHNAPP. — Acide diéthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1953 et 2227 (1877), et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 256 ; *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCI, 70.
SCHNEIDER. — Acide caproïque normal dans la distillation de l'huile de navet. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXX, 112.
SCHORLEMMER. — Acide caproïque normal par l'hydrate d'hexyle. *Deuts. chem. Gesells.*, III, 616, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 260.
— Acide caproïque par l'alcool caprylique de l'huile de ricin. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 1130.
STAHL, LANDSBERG et ENGELHORN. — Acides bromo et isobromocaproïques. *Liebig's Ann. chem.*, CC, 42-58, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 653.
STICHT. — Acide caproïque normal. *Zeitsch. chem.*, 220 (1868), et *Jahresb.*, 522 (1868).
TILLEY. — Acide caproïque dans l'oxydation de l'acide et de l'aldéhyde œnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXVII, 108.
WALZ. — Acide caproïque dans la racine de l'Arnica montana. *Arch. pharm.* [2], CVIII, 1 et *Jahresb.* (1861), 752.
WANKLYN et SCHENK. — Acide isocaproïque par l'action du CO^2 sur l'amylsodium. *Journ. chem. Soc.* (nouv. sér.), VI, 31, et *Bull. Soc. chim.*, IX, 322.
WEIDEL et CAMICIAN. — Acide bibromocaproïque dans le goudron animal. *Deuts. chem. Gesells.*, XIII, 65.
WILLIAMS (Carleton). — Acide bibromocaproïque par l'acide pyrotérébique. *Deuts. chem. Gesells.*, VI, 1094, et *Bull. Soc. chim.*, XXI, 28.
WISCHNEGRODSKY. — Acide diméthyléthylacétique. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, 730, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXXIV, 56.
WRIGHTON. — Caproate de magnésium. *Jahresb.*, 440 (1853).
WURTZ. — Acide isocaproïque. Préparation et propriétés. *Ann. chim. et phys.* [3], LI, 358, et *Ann. Chem. u. Pharm.*, CV, 297.
ZANDER. — Acide caproïque, constantes physiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCXXIV, 67.
ZINCKE. — Acide caproïque de l'huile éthérée d'Heracleum spondilium. *Ann. Chem. u. Pharm.* CLII, 1 et *Jahresb.* (1869), 371.
— Voy. aussi FRANCHIMONT et ZINCKE.

CHAPITRE VII

ACIDES ŒNANTHYLIQUES OU HEPTYLIQUES

Par M. J. RIBAN.

Équiv........... $C^{14}H^{14}O^4$.
Atom........... $C^7H^{14}O^2$.

	Poids moléculaire.	Composition centésimale.
C^{14}................	84	64,62
H^{14}................	14	10,77
O^4................	32	24,61
	130	100,00

Les acides heptyliques, théoriquement possibles, sont au nombre de dix-sept. On n'a décrit jusqu'à ce jour que les sept acides suivants, la constitution de quelques-uns d'entre eux n'est même pas encore rigoureusement établie :

1° Acide heptylique normal ou œnanthylique ordinaire.
2° Acide isoheptylique.
3° Acide isoœnanthylique.
4° Acide isoamylacétique.
5° Acide méthyldiéthylacétique.
6° Acide méthylisopropylpropionique.
7° Acide améthénique.

§ 1er.

ACIDE HEPTYLIQUE NORMAL.

SYN. — *Acides aboléique* (Berzelius), *azoléique* (Laurent), *œnanthylique* (Tilley), *amylacétique.*

Équiv........ $C^{14}H^{14}O^4 = C^{14}H^{14}(O^4)$.
Atom........ $C^7H^{14}O^2 = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

Décrit sous le nom d'acide azoléique par Laurent (1837), qui l'obtenait en oxydant l'acide oléique, au moyen de l'acide nitrique. Le suif, la cire et généralement les matières grasses, en produisent aussi dans les mêmes conditions.

Il se forme notamment, quand on expose l'aldéhyde œnanthylique à l'air;

dans l'oxydation de l'huile de ricin et de l'aldéhyde œnanthylique, ou œnanthol, par l'acide nitrique, ce qui conduit à un procédé fort avantageux pour la préparation de cet acide, appelé depuis œnanthylique (Tilley, Bussy, Arzbœcher);

Quand on traite encore par le même agent la cire de Chine (Buckon), l'huile d'amandes ou le blanc de baleine (Arppe), le diamyle (Schorlemmer), la paraffine (Gill et Marsal);

Dans l'oxydation de l'œnanthol ou de ses produits de condensation, de l'huile de ricin, de l'acide oléique par l'acide chromique (Brazier, Gossleth et H. Perkin); en fondant l'acide sébacique avec de la potasse (Koch).

C'est également de l'acide œnanthylique normal que l'on retire, par distillation dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, des acides bruts provenant de la saponification des graisses par l'acide sulfurique (Cahours et Demarçay).

Il se produit aussi dans l'oxydation de l'isopropylhexylacétone, en même temps que de l'acide acétique, de l'octane et de l'acide carbonique (Popoff).

On le rencontre en petite quantité, suivant M. Béchamp, dans les produits résultant de l'action des microzymas de la craie sur l'alcool.

Il existe tout formé dans l'alcool de riz et de maïs (Wetherill).

Schorlemmer l'a obtenu en oxydant l'alcool heptylique primaire, dérivé de l'heptane des pétroles, par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

Enfin, Frankland et Duppa ont réalisé la synthèse d'un acide amylacétique, en traitant l'iodure d'amyle par l'éther acétique en présence de sodium.

L'acide œnanthylique, dérivé de l'œnanthol, a été comparé à l'acide de l'heptane normal des pétroles de Transylvanie : les sels barytiques des deux acides ont même solubilité et même forme cristalline, ainsi que leurs sels de chaux, qui renferment d'ailleurs, comme tous les sels calciques des acides normaux, une molécule d'eau. On conclut à l'identité des deux acides, malgré quelques légères différences dans les sels de cuivre (Grimshaw et Schorlemmer).

Cette identité se trouve encore confirmée par les travaux de Franchimont, qui a préparé l'acide heptylique au moyen de l'alcool hexylique normal de l'essence d'héracléum, et par ceux de Melhis, d'Ad. Lieben et Janecek.

PRÉPARATION.

1° *Préparation au moyen de l'œnanthol.* — On chauffe l'huile de ricin avec de l'acide nitrique dans une cornue munie d'un récipient où l'on condense les produits volatils. Comme l'action est très énergique, on évite d'opérer à feu nu. L'oxydation est prolongée pendant plusieurs jours, suivant le degré de concentration de l'acide, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On arrête l'opération et après avoir ajouté de l'eau dans la cornue, on distille pour entraîner les acides volatils. Il ne reste finalement dans le vase distillatoire que de l'acide subérique et de l'acide oxalique. L'acide œnanthylique, contenu dans le récipient, est rectifié dans un courant de vapeur d'eau, puis desséché sur l'acide phosphorique anhydre (Tilley), car il dissout une certaine quantité de chlorure de calcium.

Bussy le prépare en distillant l'œnanthol avec de l'acide nitrique étendu de

son volume d'eau. Mehlis emploie deux parties d'acide nitrique concentré pour une partie d'œnanthol, il transforme en sel de baryum qu'il décompose ensuite par l'acide sulfurique.

M. Krafft chauffe l'œnanthol avec deux parties d'acide azotique étendu (1 volume d'acide D = 1,4 et 2 volumes d'eau), il modère la réaction, qui est très vive, en refroidissant la cornue; puis il distille l'acide obtenu sous pression réduite et le transforme en sel de baryte.

D'après MM. Grimshaw et C. Schorlemmer, l'acide obtenu de la sorte n'est pas pur et il est préférable d'effectuer l'oxydation par l'acide chromique.

Pour cela on introduit, peu à peu, 300 grammes d'œnanthol dans un mélange chaud de 300 grammes de bichromate de potasse, 450 grammes d'acide sulfurique et 900 grammes d'eau. On fait bouillir quelques heures, après quoi on sépare l'acide formé. La distillation des eaux acides donne encore un peu d'acide que l'on ajoute au précédent. On traite par la soude, on évapore à sec et l'on décompose l'œnanthylate par l'acide sulfurique. L'acide œnanthylique est desséché sur de l'acide phosphorique puis fractionné.

2° *Préparation au moyen de l'iodure d'hexyle.* — L'iodure, purifié par des distillations fractionnées, est chauffé avec un excès de cyanure de potassium et un peu d'alcool en vase clos et au bain-marie, on distille à siccité. Le produit distillé et limpide, mélange d'alcool et du cyanure, est chauffé avec de la potasse tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On chasse l'alcool en évaporant à siccité au bain-marie. Le sel de potasse est ensuite traité par l'acide sulfurique faiblement étendu, qui met l'acide en liberté ; il vient surnager. On le dessèche sur l'anhydride phosphorique (Franchimont).

Propriétés. — L'acide heptylique, ou œnanthylique, purifié est un liquide bouillant à 222°,4 sous la pression de 743 millimètres (Lieben et Janececk), à 223-224 degrés sous la pression de 762^{mm},7 (réduite à zéro), d'après Franchimont.

L'acide de l'œnanthol bout à 222-224 degrés (corrigé) sous la pression de 757 millimètres, suivant Schorlemmer; à 217-219 degrés (Mehlis). L'acide de Perkin bouillait à 222°,5-223°,5.

Sa densité est, d'après Grimshaw et C. Schorlemmer, à 0° = 0,9345; à 8°,5 = 0,9278; à 16° = 0,9208; à 29° = 0,9110; d'après Franchimont, 0,9212 à 24°; Lieben et Janececk ont trouvé densité à 0° = 0,935; à 20° = 0,9198; à 40° = 0,9084, et Perkin : à 15° = 0,9230; à 25° = 0,9167.

Zander a trouvé : Point d'ébullition = 223-223°,5. Poids spécifique à 0° = 0,9313, et pour le volume à $t°$:

$$V_t = 1 + 0{,}00008242t + 0{,}00000013202t^2 - 0{,}00000000002967t^3.$$

L'équivalent de réfraction de l'acide œnanthylique est 0,1810, son volume spécifique 173,6 (Schrauf), son pouvoir rotatoire moléculaire magnétique = 7,55 (W. H. Perkin).

Refroidi dans un mélange réfrigérant, il se congèle en une masse cristalline,

feuilletée, fondant à — 10°,5 (Grimshaw et Schorlemmer); à — 10° (Lieben et Janecek); à — 8° ou — 10° (Franchimont); à — 5°,5 (Mehlis).

C'est une huile incolore et transparente, d'une odeur faible de suif, d'une saveur mordicante, fort peu soluble dans l'eau, assez toutefois pour lui communiquer son odeur. Il se dissout dans l'acide nitrique, l'alcool et l'éther. Il a pu être distillé sans décomposition sensible.

Il brûle avec une flamme claire sans répandre beaucoup de fumée.

L'électrolyse de l'œnanthylate de potasse, en solution concentrée, par un courant de six éléments Bunsen fournit de l'hydrogène, de l'acide carbonique, du carbonate et du bicarbonate de potasse, et en même temps une huile qui, chauffée avec de la potasse, laisse comme résidu de l'œnanthylate de potasse, tandis qu'il distille de l'hexyle et un carbure d'hydrogène polymère, répondant à la formule $C^{24}H^{24}$ et bouillant à la température de 175 degrés?

L'électrolyse d'un mélange d'œnanthylate et de valérate alcalin engendre, entre autres produits, le butyle-caproyle (Wurtz).

L'acide œnanthylique, chauffé avec de la chaux potassée, donne naissance à des carbures gazeux et liquides de la série $C^{2n}H^{2n}$ (Cahours); avec la baryte caustique et du sable, on obtient un hydrure d'hexyle, bouillant vers 58 degrés; densité : 0,668 à zéro (Riche).

Sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'acide œnanthylique se convertit en acide succinique et en acide propionique (Erlenmeyer).

Le perchlorure de phosphore le transforme en son chlorure acide bouillant vers 140 degrés.

Le brome donne un dérivé de substitution, l'acide monobromoheptylique, dont il sera question plus loin.

En chauffant l'acide libre avec le sulfocyanure de potassium, on obtient l'œnanthonitrile $C^{12}H^{13}C^2Az$, qui n'est autre que le cyanure d'hexyle normal, au moyen duquel on a obtenu l'acide heptylique. Dans la même réaction on constate la formation de l'amide.

ŒNANTHYLATES.

Les œnanthylates neutres sont représentés par la formule :

$$C^{14}H^{13}MO^4 \quad \text{ou} \quad C^7H^{13}MO^2.$$

Ils ont été étudiés par Franchimont, Schorlemmer et Grimshaw, et Melhis. Leurs propriétés sont analogues à celles des hexylates normaux.

Œnanthylate d'ammoniaque.

$$C^{14}H^{13}AmO^4.$$

On l'obtient, par le mélange de l'acide œnanthylique et de l'ammoniaque, sous forme d'une gelée blanche, qui abandonne par la dessiccation l'excès d'ammo-

niaque. Ce sel est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique le laisse déposer dans le vide en croûtes blanches, amorphes, grasses au toucher, fondant à la température de la main. Par la chaleur, il perd de l'eau et de l'ammoniaque et donne un sublimé d'œnanthylamide (Melhis, Franchimont).

Œnanthylate de soude.

$C^{14}H^{13}NaO^{4}$.

Il cristallise à la longue, en solution étendue, sous forme de fines aiguilles groupées en étoiles.

Œnanthylate de potasse.

$C^{14}H^{13}KO^{4}$.

On l'obtient en saturant à chaud une solution de l'acide dans l'alcool par le carbonate de potasse. Il se dépose par refroidissement de sa solution alcoolique en masses soyeuses, blanches, à structure sphéro-cristalline (Mehlis).

Œnanthylate de baryte.

$C^{14}H^{13}BaO^{4}$.

Il se produit quand on fait bouillir du carbonate de baryte avec une dissolution d'acide œnanthylique dans l'alcool, ou encore quand on agite cet acide avec de l'eau de baryte; dans ce cas on fait bouillir et l'on précipite la baryte en excès par l'acide carbonique. La liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement, des cristaux en lamelles irisées, anhydres, fusibles à 238 degrés (Melhis).

Il est assez soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, 100 centimètres cubes d'eau tiennent en dissolution 1gr,734 de sel à 12 degrés (Grimshaw et Schorlemmer); une partie de sel se dissout à 24 degrés dans 64 parties (Melhis); 100 parties de dissolution aqueuse, à la température de 8 à 10 degrés, en renferment 1,6743 partie (Lieben et Janecek). Par distillation sèche il donne la dihexylacétone.

Œnanthylate de calcium.

$C^{14}H^{13}CaO^{4} + HO$.

On l'a obtenu en précipitant le sel de soude, ou d'ammoniaque, par le chlorure de calcium. Le précipité cristallisé dans l'eau chaude se présente en aiguilles brillantes, assez solubles dans l'alcool absolu bouillant; 100 centimètres cubes de dissolution saturée contiennent, à 8°,5, 0gr,9046 de sel anhydre (Grimshaw et Schorlemmer). L'ébullition prolongée avec l'eau semble le transformer en sels basiques.

Œnanthylate de zinc.

$C^{14}H^{13}ZnO^4$.

On le prépare en précipitant par le sulfate de zinc une solution ammoniacale de l'acide, puis en faisant cristalliser le précipité dans l'alcool chaud. Il se présente alors en prismes peu solubles dans l'eau, fondant, après dessiccation, à la température de 131-132 degrés. Il cristalliserait anhydre, d'après Grimshaw et Schorlemmer; avec 1/2 équivalent d'eau suivant Franchimont, et, d'après le même auteur, avec 1 équivalent d'alcool lorsqu'il se dépose de ses dissolutions alcooliques. Comme le sel précédent, par une ébullition prolongée soit avec l'eau, soit avec l'alcool, il se transformerait en un sel basique insoluble.

Œnanthylate de cadmium.

$C^{14}H^{13}CdO^4 + 1/4 H^2O^2$.

Il est obtenu de la même façon que le sel de zinc; comme lui, il est très peu soluble, même dans l'eau bouillante; par refroidissement il se dépose quelques aiguilles microscopiques. Il se dissout facilement dans l'alcool absolu froid, et cette solution ne se décompose pas à l'ébullition; par évaporation spontanée, elle donne de beaux prismes translucides. Son point de fusion est situé à 95-96 degrés (Franchimont).

Œnanthylate de plomb.

$C^{14}H^{13}PbO^4$.

On l'a obtenu en précipitant par l'acétate neutre de plomb : soit le sel de soude, il se présente alors sous forme d'une poudre blanche, fusible à 80 degrés (Franchimont); soit le sel d'ammoniaque dissous dans l'alcool; dans ce cas, après dessiccation, c'est une poudre brillante, jaune, insoluble dans l'eau froide et l'alcool. Ce sel se dissout dans l'eau bouillante et cristallise alors en lamelles allongées, très minces et soyeuses, fusibles à 78 degrés (Melhis).

La solution dans l'alcool bouillant laisse déposer des mamelons opaques. Les cristaux obtenus de la dissolution aqueuse à chaud sont anhydres.

Œnanthylate de cuivre.

$C^{14}H^{13}CuO^4$.

Sa préparation est la même que celle du sel de plomb. C'est une poudre vert pâle, insoluble, même dans l'eau bouillante, mais très soluble dans l'alcool absolu; il s'en sépare par évaporation spontanée sous forme de gouttes, qui se transforment plus tard en groupes de prismes anhydres, d'un beau vert (Melhis, Franchimont).

Œnanthylate d'argent.

$C^{14}H^{13}AgO^4$.

On peut le préparer en précipitant par le nitrate d'argent le sel d'ammoniaque ou le sel de baryte. Traité par l'eau bouillante, il se dissout très peu, et se réunit par refroidissement sous forme de croûtes anhydres. Examiné au microscope, il se présente en prismes très courts et épais.

ANHYDRIDE ŒNANTHYLIQUE OU HEPTYLIQUE.

Équiv.......... $C^{28}H^{26}O^6$.
Atom.......... $C^{14}H^{26}O^3$.

Ce composé s'obtient, d'après Chiozza et Malerba, par le procédé général de préparation des acides anhydres, en traitant l'œnanthylate de potasse par l'oxychlorure de phosphore. Il n'est pas avantageux d'employer l'œnanthylate de baryte, car l'acide anhydre est difficile à extraire des sels insolubles.

C'est une huile limpide, neutre, d'une densité de 0,92 à 11 degrés. Son odeur devient aromatique quand on le chauffe, à froid elle rappelle celle du beurre rance.

Traité par l'ammoniaque concentrée, il se convertit immédiatement en œnanthylamide.

D'après Melhis, qui l'a préparé depuis, c'est un liquide épais, distillant de 268-271 degrés sans décomposition. Sa densité à 21° = 0,932.

ACIDE MONOBROMOŒNANTHYLIQUE.

Équiv.......... $C^{14}H^{13}BrO^4$.
Atom.......... $C^7H^{13}BrO^4$.

Cahours l'obtient en chauffant, en vase clos, le brome et l'acide dans le rapport théorique de 2 à 1 équivalent.

L'acide bromé est un liquide huileux, pesant, de la consistance des huiles grasses, bouillant vers 250 degrés en éprouvant une décomposition partielle.

M. Helms l'a préparé depuis de la même façon; il chauffe les tubes à 140-160 degrés et se contente de traiter le liquide brun résultant par un courant de vapeur d'eau, pour entraîner l'acide œnanthylique inattaqué, sans altérer le composé bromé.

§ 2.

ACIDE ISOHEPTYLIQUE.

Syn. — *Méthylbutylacétique.*

Équiv......... $C^{14}H^{14}O^{4} = C^{2}H^{2},C^{8}H^{8},C^{4}H^{4}(O^{4})$.
Atom......... $C^{7}H^{14}O^{2} = CH^{3} - CH^{2} - CH^{2} - CH^{2} - CH(CH^{3}) - CO^{2}H$.

Otto Heckt et Munier l'ont obtenu, synthétiquement, en traitant par la potasse alcoolique le nitrile résultant de l'action du cyanure de potassium sur le biiodure d'hexyle dérivé de la mannite.

On chauffe pendant soixante heures, au bain-marie et au réfrigérant ascendant : 600 grammes d'iodure d'hexyle avec 240 grammes de cyanure de potassium et 800 grammes d'alcool à 90 pour 100 ; on distille ensuite à siccité. La dissolution alcoolique de cyanure qui a passé est chauffée à l'ébullition, pendant cent quatorze heures, avec 250 grammes d'hydrate de potasse; on chasse enfin l'alcool par distillation, et le résidu salin est décomposé par l'acide sulfurique qui isole l'acide isoheptylique. On le débarrasse d'un peu d'iode, qui le souille, en l'agitant avec de l'acide sulfureux, puis on le lave à l'eau, le sèche sur l'acide phosphorique et le distille.

L'acide isoheptylique est un liquide limpide, huileux, d'une faible odeur rance, peu soluble dans l'eau. Il bout à 211°,5, à la pression de 745 millimètres. Son poids spécifique est : 0,9305 à zéro ; 0,9138 à 21 degrés ; 0,8496 à 100 degrés.

Il est soluble en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine; il est très peu soluble dans l'eau (100 parties en dissolvent environ 0,36 partie à 4 degrés). Il s'éthérifie facilement.

L'acide isoheptylique, oxydé par le mélange chromique, se transforme en acides carbonique, acétique et butyrique, ce qui justifie la formule de constitution donnée plus haut.

ISOHEPTYLATES.

Isoheptylate de potassium, $C^{14}H^{13}KO^{4}$. — Séché sur l'acide sulfurique, il se présente sous la forme d'une masse savonneuse, à réaction alcaline, très hygrométrique, facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau. Séchée à 150 degrés, elle durcit sans fondre.

Sel de sodium, $C^{14}H^{13}NaO^{4}$. — Il ressemble au précédent, mais il est moins déliquescent.

Sel de lithium, $C^{14}H^{13}LiO^4$. — Anhydre, cristallin, non déliquescent, soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool.

Sel d'ammonium. — Il cristallise sous un exsiccateur contenant de la chaux et de l'acide sulfurique, mais il est instable.

Sel de baryum, $C^{14}H^{13}BaO^4 + {}^3/_4H^2O^2$. — Arborescences cristallines, microscopiques, semblables à celles de la glace, présentant des mouvements gyratoires à la surface de l'eau. Il perd son eau sur l'acide sulfurique, 100 parties d'eau, à 2 degrés, dissolvent 30 parties de sel anhydre.

Sel de strontium, $C^{14}H^{13}SrO^4 + H^2O^2$. — Il s'obtient par refroidissement en longues aiguilles déliées, groupées en touffes, aisément solubles dans l'eau froide et encore plus à chaud; 100 parties d'eau, à 2 degrés, dissolvent 19,18 parties de sel sec.

Sel de calcium, $C^{14}H^{13}CaO^4 + {}^3/_4H^2O^2$. — Il cristallise en petits prismes clinorhombiques, durs et brillants, contenant, comme le sel de baryum, trois quarts de molécule d'eau. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude qui le laisse déposer en cristaux anhydres. Son maximum de solubilité est situé à +6°,7; 100 parties d'eau à cette température dissolvent 13,86 parties du sel; à 2 degrés, 11,8 parties; à 40 degrés, 10,32; la quantité dissoute diminue encore peu à peu et devient égale à 6,16, à 97°,5.

Sel de zinc. — Il se décompose par l'ébullition.

Sel d'argent, $C^{14}H^{13}AgO^4$. — C'est un précipité blanc obtenu par double décomposition. Sa dissolution aqueuse l'abandonne en aiguilles étoilées, microscopiques; 100 parties d'eau à 4 degrés dissolvent 0,23 partie de ce sel (Otto, Hecht et Munier, Hecht).

§ 3.

ACIDE ISOŒNANTHYLIQUE?

Équiv.......... $C^{14}H^{14}O^4 = (C^2H^2)^2C^{10}H^{10}(O^4)$.
Atom.......... $C^7H^{14}O^2 = (CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$?

Grimshaw l'a préparé en convertissant l'isoéthylamyle chloré en un alcool, $C^{14}H^{16}O^2$, qu'il oxyde ensuite au moyen de l'acide chromique. On dessèche sur de l'acide phosphorique anhydre. C'est un liquide huileux, bouillant entre 210 et 213 degrés.

Son sel de calcium, $C^{14}H^{13}BaO^4 + H^2O^2$, cristallise en petites aiguilles.

Celui d'argent, $C^{14}H^{13}AgO^4$, est un précipité grenu ou floconneux. Par évaporation spontanée on l'obtient en petites aiguilles.

Il est possible que cet acide ne soit que de l'acide isoheptylique?

Pœtsch a obtenu un corps, peut-être encore identique avec l'acide isoœnanthylique, en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur un mélange, chauffé à 180 degrés, d'acétate de soude (42 grammes) et d'isoamylate de sodium préparé avec 12 grammes de sodium; on a ainsi un mélange d'œnanthylate et de formiate alcalin:

$$C^4H^3NaO^4 + C^{10}H^{11}NaO^2 + C^2O^2 = C^{14}H^{13}NaO^4 + C^2HNaO^4.$$

Le produit formé est dissous dans l'eau, et la dissolution est distillée en partie. On filtre la solution saline restée dans la cornue, on la sursature par l'acide sulfurique et l'on distille. L'acide est extrait du liquide, condensé dans le récipient, par l'agitation avec de l'éther qui s'en empare. Après avoir chassé l'éther, on dessèche l'acide et on le fractionne.

Il bout à 212-213 degrés et à 216°,5-218 degrés (corrigé). Poids spécifique = 0,9260 à 15 degrés.

Sel de soude, $C^{14}H^{13}NaO^4 + H^2O^2$. — Cristaux fins et grenus.

Sel de chaux, $C^{14}H^{13}CaO^4 + 1\,^3/_4 H^2O^2$. — Aiguilles soyeuses et brillantes; il perd la majeure partie de son eau sur l'acide sulfurique et le reste à 160 degrés.

§ 4.

ACIDE ISOAMYLACÉTIQUE.

Atom.......... $(CH^3)^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

Frankland et Duppa ont préparé son éther éthylique en faisant réagir l'éther acétique sur l'iodure isoamylique en présence du sodium.

Mis en liberté après saponification, cet acide se présente sous la forme d'un liquide huileux.

Peut-être est-il encore identique avec l'acide isoheptylique?

§ 5.

ACIDE MÉTHYLDIÉTHYLACÉTIQUE.

Équiv.......... $C^{14}H^{14}O^4 = C^2H^2(C^4H^4)^3(O^4)$.

Atom.......... $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\rangle C - CO^2H$.

Obtenu par Idanoff (suivant d'autres auteurs Schdanow) en chauffant avec de l'acide chlorhydrique fumant, en tubes clos, pendant six à huit jours et à la température de 120-140 degrés, le cyanure brut de diéthylméthylcarbinol,

résultant de l'action du cyanure de mercure et de potassium sur l'iodure de diéthylméthylcarbinol.

Le contenu des tubes est distillé, et l'on évapore à sec avec de la soude caustique le liquide qui a passé à la distillation, le résidu salin est enfin traité par l'alcool qui dissout le sel organique. L'acide est mis en liberté au moyen de l'acide sulfurique, on le dessèche d'abord sur du sulfate de soude anhydre, puis sur de l'anhydride phosphorique.

C'est un liquide incolore, oléagineux, presque insoluble dans l'eau, d'une odeur faible, difficile à définir. Il ne se solidifie pas à — 20 degrés. Il bout à 207-208 degrés sous la pression de 753 millimètres.

MÉTHYLDIÉTHYLACÉTATES.

Sels de potassium. — Le sel neutre, très soluble, n'a pas été obtenu cristallisé.

Le sel acide se prend, par le refroidissement des dissolutions, en une masse de fines aiguilles groupées en étoiles; ses dissolutions se troublent par une plus grande quantité d'eau, parce qu'il est alors décomposé.

Sel de baryte, $C^{14}H^{13}BaO^4 + 2\,^1/_2H^2O^2$. — Se dépose par refroidissement rapide, en fines aiguilles aplaties groupées en étoiles.

Par évaporation lente, il cristallise en prismes aplatis. Il s'effleurit à l'air et perd toute son eau sur l'acide sulfurique. Humecté d'un peu d'eau, il se dissout en grande quantité et donne des dissolutions sursaturées.

Sel de zinc. — C'est un précipité blanc peu soluble dans l'eau. Ses dissolutions se troublent par la chaleur.

Sel d'argent, $C^{14}H^{13}AgO^4$. — Volumineux précipité blanc, peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne, par le refroidissement, en touffes de fines aiguilles.

ACIDE MÉTHYLISOPROPYLPROPIONIQUE OU ÉTHYLISOPROPYLACÉTIQUE ?

Équiv.......... $C^{14}H^{14}O^4 = C^2H^2,(C^2H^2,C^4H^4),C^6H^6(O^4)$?
Atom.......... $C^7H^{14}O^2 = (CH^3)^2 = CH - CH.(CH^3) - CH^2 - CO^2H$?

Il se forme, à 160 degrés, dans l'action de l'oxyde de carbone sur un mélange d'isovalérianate de sodium et d'éthylate de soude.

C'est un liquide bouillant à 220 degrés (Geuther, Fröhlich et Loos).

§ 6.

ACIDE AMÉTHÉNIQUE.

Équiv........... $C^{14}H^{14}O^4$.

Cet isomère de l'acide œnanthylique se produit dans l'oxydation du diamylène par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. On commence la réaction à froid et on la termine au bain-marie, il se dégage de l'acide carbonique; la couche oléagineuse qui se forme est un mélange d'acide acétique, d'éthers neutres et de l'acide cherché (de Schneider).

C'est un liquide huileux, plus léger que l'eau, qui ne se solidifie pas à — 20 degrés. Il distille entre 185 et 230 degrés en s'altérant, il est volatil avec la vapeur d'eau. Acide faible, il est déplacé de ses combinaisons salines par l'acide carbonique.

Sa constitution demeure indéterminée, celle du diamylène dont il dérive n'étant pas encore établie. Toutefois, de Schneider a proposé deux formules de constitution pour cet acide.

Les sels ont été préparés par Wyschnegradsky et Pauloff.

Sel de strontium, $C^{14}H^{13}SrO^4 + 4H^2O^2$. — Cristallisé en petites aiguilles.

Sel de zinc. — Petits prismes, peu solubles dans l'eau froide. Sa dissolution aqueuse se trouble par la chaleur et donne un précipité gélatineux.

Sel d'argent. — C'est un précipité pulvérulent, difficilement soluble dans l'eau.

Les sels de potasse, d'ammoniaque, de chaux et de magnésie sont cristallins et solubles dans l'eau.

Ceux de soude, de baryte et de cuivre forment des masses gommeuses solubles dans l'eau.

Les sels de mercure, de cadmium et de plomb sont des précipités blancs, insolubles ou peu solubles dans l'eau.

§ 7.

ACIDE ŒNANTHYLIQUE INDÉTERMINÉ.

$C^{14}H^{14}O^4$.

Quelques auteurs considèrent encore comme ayant une constitution indéterminée, l'acide obtenu par Schorlemmer en oxydant l'alcool hexylique primaire dérivé de l'heptane des pétroles, il bout à 209-213 degrés

Le sel de baryte, obtenu par évaporation à chaud, se présente en croûtes amorphes. L'évaporation spontanée le donne en longues aiguilles ou en prismes.

Le sel d'argent, $C^{14}H^{13}AgO^4$, est un précipité floconneux cristallin.

BIBLIOGRAPHIE

ACIDES ŒNANTHYLIQUES OU HEPTYLIQUES

ARBACHER. — Acide œnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 149.

ARPPE.— Acide œnanthylique dans l'oxydation de l'huile de ricin. *Ann. Chem, u. Pharm.*, CXX, 288, et *Rép. chim. pure*, ann. 1862, 192.

BÉCHAMP. — Acide œnanthylique normal dans l'action de la craie sur l'alcool. *Ann. chim. et phys.* [4], XIII, 103.

BRAZIER et GOSSLETH. — Acide œnanthylique. *Journ. chem. Soc.*, III, 210; *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXV, 249, et *Journ. pharm.* [3], XVIII, 451.

BUCKTON. — Acide œnanthylique. *Journ. chem. Soc.*, X, 166.

BUSSY. — Acide œnanthylique. *Journ. de pharm.* [3], VIII, 321.

CAHOURS. — Acide œnanthylique; action de la chaux potassée. *Compt. rend.*, XXXI, 142.

— Acide œnanthylique; action du brome. *Compt. rend.*, LIV, 506.

CAHOURS et DEMARÇAY. — Acides gras de la saponification des graisses. *Compt. rend.*, LXXXIX, 331, et *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 481.

CHIOZZA et MALERBA. — Anhydride œnanthylique, in Gehradt, *Chim. organique*, II, 725.

ERLENMEYER. — Acide œnanthylique. *Deuts. chem. Gesells.*, 1877, 637.

FITTIG et AMTHOR. — Préparation et propriété de la lactone correspondante. *Deuts. chem. Gesells.*, XII, 955.

FRANCHIMONT.— Acide œnanthylique par l'iodure d'hexyle et KCy. *Ann. der Chem.*, CLXV, 237, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 56-65.

FRANCKLAND et DUPPA.— Acide œnanthylique et acide isoamylacétique. *Ann. Chem. u. Pharm.* CXXXVIII, 328 et 338.

FRÖHLICH. — Voy. GEUTHER.

GEUTHER. — Acide œnanthylique. *Ienaische Zeitschr. f. medizina. u. naturvissenschaften*, III, 235.

GEUTHER, LOOS et FRÖLICH.— Acide éthylisopropylacétique. *Liebig's Annalen*, CCII, 321; *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 572; *Deuts. chem. Gesells.* (1880), b, 1356.

GILL et MEUSEL. — Acide œnanthylique. *Journ. chem. Soc.* [2], VI, 466.

GRIMSHAW. — Acide isoœnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXVI, 168.

GRIMSHAW et C. SCHORLEMMER. — Acide œnanthylique normal. *Deuts. chem. Gesells.*, VI, 596, et *Bull. Soc. chim.*, XX, 372.

HECHT. — Éthers et sels de l'acide isoheptylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCIX, 338, et *Deuts. chem. Gesells.*, 1881, 2688.

HECHT et MUNIER. — Acide isoheptylique. *Deuts. chem. Gesells.* (1878), b, 1781, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 189.

HELMS.—Dérivés de l'acide œnanthylique: acide bromœnanthylique. *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1168, b, et *Bull. Soc. chim.*, XXV, 308.

IDANOFF ou SCHDANOFF? — Acide méthyldiéthylacétique. *Journ. Soc. chim. russe*, VIII, 184; *Ann. Chem. u. Pharm.*, CLXXXV, 120, et *Bull. Soc. chim.*, XXVI, 450.

KOLBE et KOCH. — Acide œnanthylique dérivé de l'acide sébacique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 173, et *Rép. chim. pure*, ann. 1862, 148.

KRAFFT. — Préparation de l'acide heptylique normal. *Deuts. chem. Gesells.*, XV, 1717.

LAURENT. — Acide œnanthylique (acide azoléique de Laurent). *Ann. chim. et phys.* [2], LXVI, 173.

LIEBEN et JANECEK. — Acide œnanthylique de l'alcool hexylique normal. *Liebig's Ann. chem.*, CLXXXVII, 126, et *Bull. Soc. chim.*, XXX, 33.

LOOS. — Voy. GEUTHER.

MEHLIS. — Acide heptylique de l'œnanthol. *Liebig's Ann. chem.*, CLXXXV, 358, et *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 387.

MEUSEL. — Acide heptylique normal dans l'oxydation de la paraffine. Voy. GILL.

OTTO HECHT. — Éthers et sels de l'acide isoheptylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCIX, 338, et *Deuts. chem. Gesells.* (1881), b, 2688.

OTTO HECHT et JOS. MUNIER. — Acide isoheptylique. *Deuts. chem. Gesells.*, (1868), b, 1781, et *Bull. Soc. chim.*, XXXII, 189.

Pœtsch. — Acide isoœnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCXVIII, 66.
Popoff. — Acide œnanthylique : formation par l'isopropylacétone. *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1683, b.
Popoff et Wassilieff. — Dérivés de l'acide œnanthylique. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 1605.
Riche. — Acide œnanthylique. *Ann. chim. et phys.* [3], LIX, 432.
Schdanoff. — Voy. Idanoff.
W. de Schneider.— Acide éthylamylique. *Liebig's Ann.*, CLVII, 209; *Deuts. chem. Gesells.* (1870), 639, et *Bull. Soc. chim.*, XIV, 446.
Schneider. — Acide œnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXX, 107.
Schorlemmer. — Acide œnanthylique. *Proced. roy. Soc.*, XIV, 171 et XVI, 372; *Ann. Chem u. Pharm.*, CXLVII, 214.
— Acide œnanthylique par oxydation de l'alcool œnanthylique primaire. *Deuts. chem. Gesells.* (1871), 395 et 565, et (1873), 458, a, et *Bull. Soc. chim.*, XIX, 409.
Stadler. — Acide œnanthylique. *Journ. prakt. Chem.*, LXXII, 241.
Tilley. — Acide œnatthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXXIX, 160.
Wetherill. — Acide œnanthylique dans les alcools de riz et de maïs. *Chem. Gaz.* (année 1853), 281.
Williamson. — Acide œnanthylique. *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXI, 38.
Wischnegradsky et Pauloff. — Sels de l'acide éthylamylique. *Journ. Soc. chim. russe*, VII, 170.
Wurtz. — Électrolyse d'œnanthylate et de valérate alcalin. *Compt. rend.*, XL, 1287.
Zander. — Acide œnanthylique normal. Constantes physiques. *Ann. Chem. u. Pharm.*, CCXXIV, 69.

CHAPITRE VIII

ACIDES OCTYLIQUES ET NONYLIQUES

I

ACIDES OCTYLIQUES.

Équiv............ $C^{16}H^{16}O^4$.
Atom............ $C^8H^{16}O^2$.

Les acides qui répondent à la formule $C^{16}H^{16}O^4$ sont au nombre de cinq :

1° L'acide caprylique normal;
2° L'acide iso-octylique;
3° L'acide dipropylacétique;
4° L'acide pentaméthylpropionique;
5° L'acide isodibutyrique.

A l'exception du premier, les autres sont peu importants.

I. — ACIDE CAPRYLIQUE NORMAL.

Équiv....... $C^{16}H^{16}O^4$.
Atom........ $C^8H^{16}O^2 = CH^3.(CH^2)^6.CO^2H$.

Il a été découvert par Lerch en 1844 dans le beurre, où il existe à l'état de glycérine; on l'a rencontré depuis, sous le même état, dans l'huile de coco (Fehling), dans le fromage de Limbourg (Iljenko et Laskowski); dans celui de Roquefort, à l'état de sel d'ammonium; sous forme d'éther dans plusieurs huiles, comme celles de vin, de maïs, de blé (Rowney, Fischer, Wetherill), dans les mélasses de betteraves (Fehling, Perrot). Gottlieb a constaté sa présence parmi les produits de la distillation sèche de l'acide oléique.

Zincke l'a préparé régulièrement au moyen de l'essence des fruits de l'*Heracleum spondylium;* cette essence, qui est de l'acétate octylique, fournit à la saponification de l'acide octylique normal, qu'on transforme par oxydation en acide caprylique normal. On arrive au même résultat en prenant pour point de départ le butyrate d'octyle, qui forme la majeure partie de l'essence de panais (Renesse).

On peut l'extraire du beurre de vache ou de chèvre, de l'huile de coco, et d'autres matières grasses odorantes, où il est accompagné d'acides homologues, comme les acides butyrique, caproïque, acétique, etc.

Lerch le retire du mélange des sels butyriques qu'on obtient dans le traitement du beurre de vache ou de chèvre par la méthode de Chevreul. La partie peu soluble, qui reste après le traitement de ce mélange par l'eau bouillante, est formée de caprylate et de rutate (caprate) de baryum; on la traite de nouveau par l'eau bouillante pour la dissoudre complètement, et on filtre bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des paillettes brillantes de rutate de baryum; on décante et on évapore l'eau mère au quart de son volume, ce qui donne naissance à un nouveau dépôt de rurate barytique, qu'on purifie par cristallisation. Les dernières eaux mères contiennent le caprylate à l'état de dissolution : en les abandonnant au soleil, le sel se dépose peu à peu en mamelons ou en grains, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Fehling conseille de saponifier l'huile de coco avec une lessive bouillante de soude; on distille dans un alambic avec de l'acide sulfurique dilué et on sature par le baryte le produit distillé, ce qui fournit un mélange de caproate et de caprylate. En concentrant la solution barytique à une température un peu inférieure à son point d'ébullition, il se dépose, sous forme de croûtes légères, un mélange des deux sels, tandis que les cristaux qui se séparent après le refroidissement du liquide sont constitués par du caprylate de baryum. On isole l'acide en décomposant le sel par l'acide sulfurique dilué (Chiozza).

L'acide caprylique est sous forme de lamelles fusibles à 16°,5; au-dessus de cette température, il est sous forme d'un liquide onctueux, d'une légère odeur de sueur, devenant plus forte par la chaleur. Il bout à 236-237 degrés sous la pression de 0,7617 (Renesse). Sa densité à 20 degrés est de 0,9139 (Zincke); de 0,927 à zéro (Zander), de 0,923 à 17 degrés (Cahours et Demarçay).

Il est peu soluble dans l'eau, car il en exige 400 parties à 100 degrés pour dissoudre et il se dépose presque totalement de cette solution par le refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il donne à la distillation avec la chaux iodée des carbures d'hydrogène gazeux et liquides appartenant à la série éthylénique (Cahours).

L'acide caprylique donne avec les bases des sels ordinairement cristallisables. Les sels à base d'alcali sont très solubles dans l'eau; les autres y sont peu solubles ou insolubles.

Les *caprylates de potassium et de sodium* sont incristallisables.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^{15}BaO^{4},$$

se dépose d'une solution faite à chaud en paillettes brillantes ou en grains incolores. 100 parties d'eau en prennent 0,6192 à la température de 20 degrés (R.). Il présente un aspect gras et ne contient pas d'eau de cristallisation. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de calcium*,

$$C^{16}H^{15}CaO^{4} + Aq.,$$

cristallise en aiguilles. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, encore moins soluble dans l'eau que le sel de baryum. Il devient anhydre à 130 degrés (R.).

Le *sel de plomb*,

$$C^{16}H^{19}PbO^4,$$

est un précipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, inaltérable à l'air, fusible au-dessous de 100 degrés, vers 83-84 degrés (Z.).

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^{15}AgO^4,$$

est un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel de zinc*,

$$C^{16}H^{15}ZnO^4,$$

cristallise en belles lames fusibles à 136 degrés (R.).

Le *sel de cuivre* est anhydre. Il cristallise dans l'alcool en lamelles brunes, fusibles à 264-266 degrés (Z.).

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{16}H^{16}O^4),$$

est un liquide bouillant à 192-194 degrés, ayant pour densité 0,887 à 18 degrés. Il se solidifie à 41-42 degrés (Cahours et Demarçay), sous forme de grandes lames transparentes d'un bel aspect.

L'*éther éthylique* bout à 206-207 degrés ; sa densité est de 0,878 à 17 degrés. Il se solidifie à 48 degrés en grandes lamelles (C. et D.).

L'*acide amido-caprylique*,

$$C^{16}H^{15}(AzH^2)O^4,$$

présente les mêmes propriétés que l'acide amydo-œnanthylique. Il donne avec l'acide tartrique un sel acide bien cristallisé (C. et D.).

ACIDE NITROCAPRYLIQUE.

Équiv....... $C^{16}H^{15}(AzO^4)O^4$.
Atom....... $C^8H^{15}(AzO^2)O^2 = C^7H^{14}(AzO^2).CO^2H$.

Wirz a obtenu ce dérivé en soumettant à une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique les acides gras fixes de l'huile de coco. On obtient un mélange d'acides nitrocaprylique, nitrorutique et subérique. Par le repos, ce dernier cristallise et les dérivés nitrés restent sous forme d'un liquide huileux, d'un rouge jaunâtre, d'une saveur amère, à peine soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'acide azotique.

Ce produit est neutralisé par les alcalis ; avec l'ammoniaque, il donne un soluté jaune rougeâtre ; avec la potasse, une solution rouge foncé. A l'évaporation, cette dernière ne laisse qu'un résidu incristallisable ; le sel d'ammonium

ne fournit avec les sels de baryum, de calcium, de plomb et de cuivre que des précipités floconneux qui se prennent par agitation en une masse visqueuse.

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^{14}Ag(AzO^4)O^4,$$

se précipite sous la forme de flocons d'un blanc jaunâtre, qui se transforment par la dessiccation en une masse d'un gris jaunâtre.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{16}H^{15}[AzO^4]O^4),$$

est une huile jaune, ayant pour densité 1,031 à la température de 18 degrés.

L'acide nitrocaprylique de Wirz est sans doute un produit impur.

ANHYDRIDE CAPRYLIQUE.

Équiv........ $C^{32}H^{30}O^6 = C^{16}H^{14}O^2(C^{16}H^{16}O^4)$.
Atom........ $C^{16}H^{30}O^3 = (C^{16}H^{15}O)^2O$.

Il a été obtenu par Chiozza en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le caprylate de baryum. On agite la masse pâteuse avec de l'éther pur, puis la solution éthérée avec une lessive étendue de potasse caustique, on sèche sur du chlorure de calcium et on évapore l'éther au bain-marie.

L'anhydride caprylique se présente sous forme d'une huile limpide, très mobile, grasse au toucher, d'une odeur désagréable, qui rappelle celle du caroubier; ses vapeurs sont irritantes. Il tache le papier à la manière des huiles, et brûle avec une flamme éclairante, à peine fuligineuse. Soumis à l'action du froid, il se prend en une masse blanche formée de cristaux microscopiques. A quelques degrés au-dessous de zéro, il redevient liquide.

Il bout vers 280 degrés; la température s'élève vers la fin jusqu'à 290 degrés, alors que le résidu qui est dans la cornue prend une teinte plus foncée et répand une odeur fétide, empyreumatique.

L'eau bouillante est sans action sur lui; on peut même le distiller avec de l'eau sans qu'il y ait formation d'acide hydraté en quantité appréciable; néanmoins, par un séjour prolongé à l'air humide, il s'hydrate partiellement. Les alcalis le transforment en caprylate (Chiozza).

II. — ACIDE ISO-OCTYLIQUE.

Équiv........ $C^{16}H^{16}O^4$.
Atom........ $C^8H^{16}O^2$.

SYN. — *Acide isocaprylique.*

Il a été préparé par C. Williams en prenant pour point de départ le diisobutyle provenant de l'action du sodium sur le bromure d'isobutyle. Traité par le chlore, ce carbure donne un liquide bouillant à 170-180 degrés, ayant une

odeur d'oranges et formé par un mélange de chlorures iso-octyliques primaire et secondaire. En traitant ce mélange par l'acétate de potassium et l'acide acétique, on obtient, outre un octylène bouillant à 122 degrés, un mélange d'acétates donnant à la saponification un mélange d'alcools octyliques qui distillent de 175 à 187 degrés. L'oxydation de ces derniers par l'acide chromique fournit de l'acide isocaprylique et un acétone qui se dédouble par oxydation en acides acétique et carbonique.

L'acide isocaprylique est un liquide huileux, dont l'odeur rappelle celle de l'acide valérianique. Il distille à 218-220 degrés; sa densité à zéro est égale à 0,926; à 0,910 à 20 degrés, et à 0,903 à 30 degrés. 100 parties d'eau en dissolvent 0,15 à 15 degrés.

Le *sel de calcium* cristallise en tables radiées, caractéristiques. Il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{16}H^{15}MgO^4 + H^2O^2,$$

est une masse amorphe, déliquescente.

Les *sels de baryum* et *de zinc* sont amorphes.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{16}H^{16}O^4),$$

bout à 175 degrés.

L'*éther diisobutylique*,

$$C^{16}H^{16}(C^{16}H^{16}O^4),$$

bout à 278-281 degrés. Oxydé par l'acide chromique, il donne l'hydrate diisobutylique.

III. — ACIDE DIPROPYLACÉTIQUE.

Équiv........ $C^{16}H^{16}O^4 = C^6H^6[C^6H^6(C^4H^4O^4)]$.
Atom........ $C^8H^{16}O^2 = (C^3H^7)^2CH.CO^2H$.

Il a été préparé par Burton en faisant bouillir 20 grammes d'éther dipropylacétylacétique avec 200 centimètres cubes de potasse alcoolique à 15 degrés.

C'est un liquide bouillant à 215°,9, ayant pour densité 0,9215 à zéro. Il est très peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est anhydre.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{16}H^{16}O^4),$$

est un liquide qui bout à 183 degrés (1).

(1) Burton, *American medical Journal*, t. III, 389.

IV. — ACIDE PENTAMÉTHYLPROPIONIQUE.

Équiv........ $C^{16}H^{16}O^4$.
Atom........ $C^8H^{16}O^2 = C(CH^3)^3.C(CH^3)^2.CO^2H$.

Cet acide, dont l'existence est problématique, a été signalé par Geuther et Frolich dans la réaction de l'oxyde de carbone sur un mélange d'acétate et de méthylate de sodium : il y a production d'acide propionique et formation d'un acide tétra ou pentaméthylé, $C^{14}H^{14}O^4$ ou $C^{16}H^{16}O^4$, qui passe entre 210 et 230 degrés.

V. — ACIDE ISODIBUTOLIQUE.

Équival...... $C^{16}H^{16}O^4$.
Atom........ $C^8H^{16}O^2 = (CH^3)^3C.CH^2.CH(CH^3).CO^2H$.

Il a été obtenu par Butlerow en oxydant l'*isodibutol*, nouvel alcool octylique qu'on obtient en faisant réagir l'oxyde d'argent sur le produit d'addition de l'isodibutylène avec l'acide iodhydrique.

Cet acide est liquide à la température ordinaire. Il bout vers 215 degrés, en se décomposant partiellement.

II

ACIDES NONYLIQUES.

Équiv............ $C^{18}H^{18}O^4$.
Atom............ $C^9H^{18}O^2$.

On connaît actuellement trois acides nonyliques :

1° L'acide pélargonique;
2° L'acide isononylique;
3° L'acide heptylacétique.

I. — ACIDE PÉLARGONIQUE.

Équiv........ $C^{18}H^{18}O^4$.
Atom........ $C^9H^{18}O^2 = CH^3.(CH^2)^7.CO^2H$.

SYN. — *Acide nonylique.*

Historique. Formation. — Il a été extrait pour la première fois par Pless des feuilles du géranium (*Pelargonium roseum*). Redtembacher a constaté sa présence parmi les produits d'oxydation de l'acide oléique par l'acide nitrique,

et Lieupach en oxydant de la même manière l'acide stéarolique ; mais dans ce dernier cas, il est accompagné d'acide dinitropélargonique.

Il prend également naissance :

1° Lorsqu'on oxyde le méthylnonylacétone contenu dans l'essence de rue (Gerhardt) :

$$C^{22}H^{22}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{18}H^{18}O^4.$$

2° Au moyen du cyanure de l'alcool octylique normal (Zincke, Franchimont) :

$$C^{18}H^{17}Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{18}O^4.$$

3° En saponifiant l'heptylacétoacétate d'éthyle :

$$C^4H^4(C^{22}H^{20}O^6) + 2KHO^2 = C^{18}H^{17}KO^4 + C^4H^3KO^4 + C^4H^6O^2.$$

On verse peu à peu sur cet éther le double de son poids de potasse caustique pulvérisée, on ajoute un peu d'eau et l'on maintient pendant longtemps la masse à 100 degrés ; on extrait par l'éther un peu de méthyloctylacétone, $C^{25}H^{21}O^2$. La solution aqueuse du résidu est décomposée par un léger excès d'acide sulfurique. L'acide acétique reste dans la solution aqueuse (Jourdan).

4° En fondant avec de la potasse caustique l'acide undécylénique (Becker) :

$$C^{22}H^{20}O^4 + 2KHO^2 = C^4H^3KO^4 + C^{18}H^{17}KO^4 + H^2.$$

Préparation. — Pour l'extraire du géranium, on distille cette plante avec de l'eau : il se sépare de l'eau aromatique un liquide huileux qui est un mélange d'acide pélargonique et d'une matière volatile neutre ; on sature par l'hydrate de baryum et l'on fait bouillir pour chasser l'essence. Le sel barytique desséché est épuisé par l'alcool bouillant, qui dissout le pélargonate et le dépose par le refroidissement, à l'état cristallisé. Il ne reste plus qu'à mettre l'acide en liberté au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

Gerhardt attaque l'essence de rue par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau. On chauffe avec précaution parties égales de ces deux substances ; dès que la réaction est calmée, on porte à l'ébullition et l'on cohobe à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On décante le produit huileux, on le lave à l'eau et l'on sépare par une lessive de potasse une huile très âcre, non acide. La solution potassique est décomposée par l'acide sulfurique, ce qui met en liberté l'acide gras sous forme d'une masse huileuse qu'on purifie par distillation. L'acide rectifié est saturé par la baryte caustique ; on lave à l'eau froide pour enlever l'excès de réactif, puis on fait bouillir le résidu avec l'alcool. La solution filtrée laisse déposer des paillettes nacrées de pélargonate de baryum.

En employant dans la préparation précédente de l'acide nitrique plus concentré, il se forme des acides gras inférieurs, ainsi qu'une combinaison nitrée.

Krafft fond une partie d'acide undécylique avec 3-4 parties de potasse caus-

tique et un peu d'eau; on chauffe le mélange pendant quelques heures, tant qu'il se dégage de l'hydrogène; on sature par l'acide chlorhydrique et l'on distille sous pression réduite (1).

Propriétés. — L'acide pélargonique est un liquide huileux qui se prend par le froid en une masse cristalline, fusible à 12°,5. Il distille sans altération à 253-254 degrés sous la pression normale, et seulement à 185 degrés sous la pression de 100 millimètres (K.); sa densité à 17 degrés est de 0,9065 (Z.,F.), 0,9068 (K.); à 12°,5, de 0,9109; à 99°,3, de 0,8433 (K.). Son odeur, qui est faible, rappelle celle de l'acide butyrique.

Il est fort peu soluble dans l'eau, qui en dissout cependant assez pour rougir le tournesol; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'altère à la longue au contact de l'air et prend une coloration brune.

Délayé dans l'ammoniaque et chauffé légèrement, il donne une masse gélatineuse transparente, semblable à de la silice hydratée. A chaud, et par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, cette masse se réduit en formant une solution laiteuse comme de l'eau de savon; par le refroidissement, il se dépose une gelée semblable à l'empois d'amidon, fort soluble à froid dans l'alcool (Gerhardt).

Mélangé avec quatre ou cinq fois son poids de chaux potassée, et chauffé jusqu'au rouge dans une cornue lutée, l'acide pélargonique dégage beaucoup de gaz, ainsi qu'un liquide complexe dont la partie principale bout à 105-110 degrés. Les produits gazeux sont formés d'hydrogène, de formène, de propylène et de butylène; le produit liquide est constitué en grande partie par l'octylène (Cahours).

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement avec formation de chlorure de pélargyle (Cahours).

Les *sels de potassium* et de *sodium* sont très solubles et cristallisables.

Le *sel de baryum*,

$$C^{18}H^{17}BaO^{4},$$

est en écailles nacrées ou en larges lamelles qui ressemblent à celles de la cholestérine. Il est peu soluble dans l'eau, davantage à chaud, moins que le valérate, plus que le caprate et l'œnanthylate. Il est assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

A la distillation sèche, il fournit une huile brune qui se solidifie par le refroidissement, et il reste dans la cornue du carbonate de baryum. Enfermé dans du papier Joseph et dissous dans l'éther, ce produit cristallise en grandes lames, constituant le *pélargone* $C^{32}H^{32}O^{4}$:

$$2\,C^{18}H^{17}BaO^{4} = C^{2}Ba^{2}O^{6} + C^{34}H^{34}O^{2}.$$

Les sels de *calcium* et de *strontium* cristallisent dans l'alcool en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau.

(1) Krafft, *Deuts. chem. Gesellschaft*, t. XV, p. 1891.

Le *sel de zinc*, qui est anhydre, se prépare en traitant une dissolution de pélargonate d'ammonium par le sulfate de zinc ; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il est en petits cristaux fusibles à 131-132 degrés.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{18}H^{17}CuO^4,$$

se prépare en ajoutant à une dissolution alcoolique de pélargonate d'ammonium une solution aqueuse de nitrate de cuivre. Il se forme un abondant précipité bleu verdâtre, soluble dans l'alcool bouillant. A l'évaporation, il se dépose des gouttelettes huileuses, qui se concrètent par le refroidissement; repris par l'alcool bouillant, ce produit se dépose sous forme de grains cristallins, d'un bleu verdâtre (G.).

Ce sel est assez soluble dans l'eau chaude ; il fond à 260 degrés (F. et Z.), à 256 degrés (Jourdan).

Le *pélargonate d'argent*,

$$C^{18}H^{17}AgO^4,$$

s'obtient en précipitant une solution alcoolique chaude du sel de baryum par l'azotate d'argent.

Il est blanc, caillelotté, peu soluble dans l'eau, même à chaud.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{18}H^{18}O^4),$$

bout à 213-214 degrés ; sa densité à 17°,5 est de 0,8765 (F. et Z.).

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{18}H^{18}O^4),$$

probablement identique avec l'*éther œnanthique* de Pelouze et Liebig, bout à 227-228 degrés (F. et Z.), à 216-219 degrés (Schalfezew); sa densité à 18 degrés est de 0,8655.

ACIDE BROMONONYLIQUE.

Équiv........ $C^{18}H^{17}BrO^4$.
Atom........ $C^9H^{17}BrO^2 = C^6H^{13}.CH.Br.CH^2.CO^2H$ (?).

Il a été préparé par Schneegans en abandonnant pendant plusieurs heures l'acide nonylénique $C^{18}H^{16}O^4$ avec quatre à cinq fois son volume d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro.

Liquide épais, que l'eau décompose à l'ébullition.

Il a été préparé par Schneegans en abandonnant pendant plusieurs heures l'acide nonylénique $C^{18}H^{16}O^4$ avec quatre à cinq fois son volume d'une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro.

COMBINAISON DE L'ACIDE PÉLARGONIQUE AVEC LE BIOXYDE D'AZOTE.

Équiv........ $C^{18}H^{18}O^{4}.2AzO^{2}$.
Atom........ $C^{9}H^{18}O^{2}.2AzO$.

Cette combinaison a été obtenue par Chiozza en faisant bouillir pendant trois ou quatre heures de l'essence de rue avec son poids d'acide nitrique étendu de son volume d'eau. La couche huileuse surnageante est décantée, lavée à l'eau et traitée par une lessive de potasse caustique. Il se forme une espèce d'émulsion sirupeuse, fortement colorée, tenant en suspension un précipité cristallin, qui s'accroît par l'addition d'une plus grande quantité d'eau. Tandis que la liqueur filtrée peut servir à la préparation de l'acide pélargonique, le précipité est traité par l'éther pour enlever une huile neutre, puis on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ainsi purifié, il représente le sel potassique d'un acide azoté, renfermant les éléments de l'acide pélargonique et du bioxyde d'azote.

Pour isoler l'acide libre, on dissout le sel dans l'eau bouillante et l'on décompose le soluté par un acide minéral étendu. L'acide azoté se dépose sous forme d'une huile pesante, légèrement colorée en jaune, ayant une odeur spéciale, qui ne présente aucune analogie avec celle de l'acide pélargonique. On le lave à l'eau bouillante et on le sèche au bain-marie.

Il tache le linge en jaune et produit sur le papier une tache grasse, qui disparaît par la chaleur. Chauffé graduellement dans un petit tube, il laisse dégager brusquement du bioxyde d'azote, mélangé de gaz combustibles.

Il donne avec les bases des sels peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{18}H^{17}(AzH^{4})O^{4},2AzO^{2},$$

cristallise en lamelles allongées, brillantes. Un papier imbibé de l'acide azoté se colore en jaune et perd sa translucidité quand on le plonge dans une solution très étendue d'ammoniaque.

Le *sel de potassium* est sous forme de magnifiques tables carrées, d'une belle couleur jaune, douées de beaucoup d'éclat. Il est fort peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, mais assez facilement dans ces véhicules bouillants. Chauffé brusquement, il fuse et laisse pour résidu du carbonate de potassium.

Le *sel de sodium* est en beaux feuillets jaunes, très peu solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* est une poudre jaune, très légère.

Le *sel d'argent* ressemble au sel de baryum. Lorsqu'on le chauffe, il s'enflamme et brûle avec une flamme verdâtre, en laissant un résidu d'argent.

ANHYDRIDES PÉLARGONIQUES.

1° *Pélargonate pélargonique.*

Équiv........ $C^{36}H^{34}O^{6} = C^{18}H^{16}O^{2}(C^{18}H^{18}O^{4})$.
Atom........ $C^{18}H^{34}O^{3} = (C^{9}H^{17}O)^{2}O$.

Il a été préparé par Chiozza en attaquant le pélargonate de baryum par le perchlorure de phosphore.

Huile incolore, plus légère que l'eau, se solidifiant vers zéro en fines aiguilles fusibles à 5 degrés. Son odeur est légèrement rance, vineuse et aromatique en présence de l'eau. A chaud elle répand une odeur de graisse brûlée, accompagnée de fumées âcres.

L'anhydride pélargonique est lentement transformé par l'eau en acide pélargonique; il en est de même avec les alcalis aqueux, mais moins facilement que pour l'anhydride caprylique.

Anhydride pélargono-benzoïque.

Équiv....... $C^{32}H^{22}O^{3} = C^{18}H^{16}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom........ $C^{16}H^{22}O^{3} = C^{9}H^{17}O.C^{7}H^{5}O$.

On le prépare en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le pélargonate de baryum. Le produit de la réaction est traité par l'eau et par l'éther, puis lavé avec une solution étendue de carbonate de potassium. On évapore l'éther au bain-marie, après l'avoir déshydraté avec du chlorure de calcium. L'éther doit être exempt d'alcool.

Cet anhydride est une huile limpide, plus pesante que l'eau, se transformant à quelques degrés au-dessous de zéro en une masse butyreuse, qui reprend sa fluidité dès qu'elle n'est plus dans le mélange réfrigérant. A chaud, il émet des vapeurs âcres et se décompose à une température élevée en anhydrides benzoïque et pélargonique, ainsi qu'en d'autres produits résultant de la décomposition de ce dernier composé.

Les alcalis dédoublent l'anhydride pélargonobenzoïque en pélargonate et benzoate (Chiozza).

II. — ACIDE ISONONYLIQUE.

Équiv........ $C^{18}H^{18}O^{4}$.
Atom........ $C^{9}H^{18}O^{2} = CH^{3}.(CH^{2})^{5}.CH(CH^{3}).CO^{2}H$.

Lorsqu'on transforme l'iodure d'isooctyle dérivé de l'huile de ricin en cyanure d'isooctyle ou nitrile isononylique, celui-ci est transformé par la potasse alcoolique, après dix heures d'ébullition, en isonylamide, $C^{18}H^{19}AzO^{2}$:

$$C^{16}H^{17}C^{2}Az + H^{2}O^{2} = C^{18}H^{19}AzO^{2}.$$

L'isononylamide cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles, fusibles à 80-81 degrés, volatilisables sans décomposition. Par une ébullition prolongée pendant vingt heures avec de la potasse alcoolique, elle fournit l'acide isonylique sous forme d'une huile brunâtre, lorsqu'on neutralise la potasse par l'acide sulfurique. On purifie l'acide par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

L'acide isononylique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est encore liquide à 11 degrés. Il bout à 244-246 degrés; sa densité à 18 degrés est égale à 0,90325.

Le *sel de potassium* se prépare en neutralisant une solution alcoolique de l'acide par le carbonate de potassium. Il est sous forme d'un savon gélatineux, soluble dans l'eau.

Le *sel sodique*, qui s'obtient de la même manière, cristallise par évaporation en petites aiguilles qui retiennent 1 molécule d'eau; le sel marin le précipite de sa solution.

Le *sel de calcium* est un précipité floconneux, peu soluble dans l'eau froide, s'agglutinant dans l'eau bouillante. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles ayant pour formule :

$$C^{18}H^{17}CaO^{4} + Aq.$$

Le *sel de cuivre* est un précipité vert, qui se réunit en une masse glutineuse, prenant peu à peu une structure cristalline. L'alcool chaud précipite un sel basique.

Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté, décomposable à 100 degrés, l'eau bouillante le décompose partiellement et en dissout une certaine quantité qui se dépose par le refroidissement sous forme de flocons cristallins. Il se comporte de la même manière avec l'alcool.

L'*éther éthylique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{18}H^{18}O^{4}),$$

obtenu en éthérifiant une solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur agréable de fruits. Il distille à 213-215 degrés (corr.); sa densité à 17 degrés est égale à 0,86406 (Kullhem).

III. — ACIDE HEPTYLACÉTIQUE.

Équiv........ $C^{18}H^{18}O^{4}$.
Atom........ $C^{9}H^{18}O^{2} = CH^{3}.(CH^{2})^{4}.CH(CH^{3}).CH^{2}.CO^{2}H$.

Il a été préparé par Venoble en prenant pour point de départ l'heptylmalonate d'éthyle, obtenu en attaquant par le sodium un mélange de malonate d'éthyle et de bromure d'éthyle; en solution alcoolique, saponifié par la potasse, cet éther donne l'acide heptylmalonique, fusible à 97-98 degrés. Ce dernier, chauffé à 160 degrés, perd de l'acide carbonique et se transforme en acide heptylacétique.

L'acide heptylacétique est un liquide incolore, bouillant à 232 degrés. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de baryum* est amorphe.

Le *sel d'argent* est un sel cristallisable, légèrement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

BIBLIOGRAPHIE

ACIDES OCTYLIQUES ET NONYLIQUES.

BECKER. — Dérivés de l'acide undécytélique. *Soc. chim.*, XXVII, 629.
BLONDEAU. — Caprylate d'ammonium dans le fromage de Roquefort. *Ann. phys. et chim.*, I, 226 [3].
BOUIS. — Recherches chimiques sur l'huile de ricin et sur l'alcool caprylique. *Ann. phys. et chim.*, XXXIV, 77 [3].
BURTON. — Acide dipropylacétique. *American Ch. Journal*, III, 389.
BUTLEROW. — Sur l'isodibutylène et les acides qui en dérivent. *Soc. chim.*, XXX, 188.
CAHOURS et DEMARÇAY. — Acide caprylique normal. *Soc. chim.*, XXXVI, 481.
CHIOZZA. — Anhydride caprylique. *Ann. phys. et chim.*, XXXIV, 203 [3].
— Anhydride pélargonique. *Ann. chim. et phys.*, XXXIX, 207 [3].
— Combinaisons de l'acide pélargonique avec le bioxyde d'azote. *Compt. rend.* de l'Acad. des sciences, XXXV, 797.
FEHLING. — Acide caprylique. *Jahresber. Chem.*, 1853, 440.
FRANCHIMONT et ZINCKE. — Cyanure d'octyle. *Liebig's Ann. Chem. und Pharm.*, CLXIV, 333.
FRÖLICH et GUNTHER. — Acide propionique pentaméthylé. *Soc. chim.*, XXXV, 571.
GEORGEY. — Acides gras du beurre de coco. *Ann. phys. et chim.*, XXIV, 102.
GERHARDT. — Essence de rue : acides caprique et pélargonique. *Ann. phys. et chim.*, XXIV 107 [3].
JOURDAN. — Sur la synthèse de l'acide nonylique normal et sur un isomère et l'acide palmitique. *Soc. chim.*, XXXIV, 648.
KRAFFT. — Distillation de l'huile de ricin sous faible pression. *Soc. chim.*, XXX, 511.
— Acide undécylénique, XXXII, 629.
KULLHEN. — Isononylamide et acide isononylique. *Soc. chim.*, XXIII, 313.
LERCH. — Acide caprylique. *Ann. Chem. und Pharm.*, XLIV, 223 (1844).
LINYRACH. — Acide stéarolique. *Liebig's Ann. Chem.*, CXC, 294.
PERROT. — Acide pélargonique. *Liebig's Ann. Chem. und Pharm.*, CX, 64.
PLESS. — *Liebig's Ann. Chem. und Pharm.*, LIX, 53.
REDTEMBACHER. — Acide pélargonique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIX, 41.
RENESSE. — Essence de panais; butyrate d'octyle. *Soc. chim.*, XX, 193.
— Identité des acides octyliques et caprylique. *Soc. chim.*, XXII, 190.
SCHORLEMMER. — Combinaisons octyliques. *Soc. chim.*, XIV, 251.
VENOBLE. — Dérivés de l'heptane, extrait du *Pinus subiniana*. *Soc. chim.*, XXVVI, 78.
WILLIAMS. — Dérivés du diisobutyle. *Soc. chim.*, XXIX, 127.
ZINCKE. — Essence de l'*Heracleum spondylium*. *Soc. chim.*, XII, 144.

CHAPITRE IX

ACIDES GRAS A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS

I

ACIDE CAPRIQUE.

Équiv........ $C^{20}H^{20}O^4$.
Atom........ $C^{10}H^{20}O^2 = CH^3.(CH^2)^8.CO^2H$(?).

Syn. — *Acide rutique; acide octylacétique.*

Il a été découvert par Chevreul dans le beurre du lait de vache. Lerck l'a isolé des beurres de vaches et de chèvres. Redtembacher l'a signalé parmi les acides gras qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique, Gerhardt l'a obtenu en traitant l'essence de rue par l'acide nitrique; Görgey l'a rencontré dans le beurre de coco, et Blondeau a signalé la présence du caprate d'ammonium dans le vieux fromage de Roquefort; suivant Fischer, il existe à l'état d'éther isoamylique dans l'eau-de-vie brute. Dans toutes ces circonstances, il n'a pu être obtenu qu'en petite quantité.

Rowney a reconnu qu'il peut être obtenu facilement, et en grandes quantités, lorsqu'on soumet à un traitement convenable l'huile de pommes de terre des distilleries écossaises, où il existe, sans doute, à l'état d'éther amylique.

Lorsqu'on soumet cette huile à la distillation fractionnée, il passe d'abord de l'eau et de l'alcool amylique, puis de l'alcool amylique pur, et il reste dans la cornue un résidu huileux, fortement coloré. Ce résidu, insoluble dans l'eau et dans une solution bouillante de carbonate sodique, se dissout par une ébullition prolongée dans une lessive concentrée de potasse caustique. Après refroidissement, l'acide chlorhydrique sépare à la surface une couche huileuse, colorée, qu'on dissout dans l'ammoniaque diluée et qu'on précipite par le chlorure de baryum. Le caprate de baryum est lavé à l'eau froide et dissous dans l'eau bouillante, qui l'abandonne à l'état cristallin par le refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, on le décompose par une dissolution bouillante de carbonate de sodium. Le caprate de sodium, ainsi obtenu, est décomposé par l'acide sulfurique étendu, ce qui fournit l'acide libre sous forme d'une masse à peine colorée. On le dissout à plusieurs reprises dans l'alcool et l'on précipite par l'eau la dissolution alcoolique.

L'acide caprique a été obtenu régulièrement par Guthzeit, en partant de l'iodure d'octyle, préparé à l'aide de l'alcool octylique normal. Cet iodure réagit facilement sur l'éther acéto-acétique (1 molécule) dissous dans l'alcool avec du sodium (1 molécule). Le produit de la réaction, après précipitation par l'eau et rectification, constitue l'*octylacéto-acétate d'éthyle*, liquide huileux, limpide, bouillant à 280-282 degrés, que la potasse alcoolique, concentrée et bouillante, saponifie aisément avec formation d'octylacétone et octylacétate de potassium. Après dix heures d'ébullition, on ajoute de l'eau au produit de la réaction : l'acétone se précipite, tandis que la dissolution aqueuse retient le sel potassique; on décompose celui-ci par l'acide sulfurique étendu et l'on enlève l'acide libre au moyen de l'éther.

L'acide caprique cristallise en fines aiguilles fusibles à 30 degrés et se concrétant à 29°,5; il bout à 268-270 degrés (Grimm). D'après Krafft, il fond à 31 degrés et bout à 200 degrés sous une pression de 100 millimètres ; sa densité à 37 degrés est égale à 0,93 (Fischer).

Il se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau. Tous ceux qui ont été préparés sont anhydres.

Le *caprate d'ammonium*, qui est altérable, est difficilement obtenu à l'état neutre.

Le *caprate de sodium* reste sous forme d'une masse cornée, en partie cristalline, lorsqu'on évapore à siccité sa solution aqueuse ; l'alcool absolu le dissout à chaud en donnant un liquide opalin.

Le *caprate de baryum*, obtenu par double décomposition, est à peine soluble dans l'eau, très peu dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en lamelles; il est soluble dans l'alcool bouillant.

Le *caprate de calcium* est une poudre blanche, insoluble, qui se précipite lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de caprate d'ammonium et de chlorure de calcium. Il se dissout encore plus difficilement dans l'eau que le caprate barytique; il cristallise par le refroidissement en belles lames éclatantes.

Le *caprate de magnésium* ressemble au sel précédent.

Le *caprate de cuivre* est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque.

Le *caprate de plomb* est une poudre blanche, amorphe, qu'on obtient en mélangeant des solutions aqueuses de caprate d'ammonium et d'acétate plombique. Il se dissout un peu dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer, par le refroidissement, sous forme de petits grains arrondis.

Le *caprate d'argent* est un peu soluble dans l'eau bouillante; celle-ci l'abandonne à froid sous forme de cristaux aiguillés.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{20}H^{20}O^4),$$

bout à 223-224 degrés (Grimm).

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{20}H^{20}O^4),$$

bout à 243-245 degrés. Sa densité est égale à 0,862 (Fischer).

L'éther isoamylique,

$C^{10}H^{10}(C^{20}H^{20}O^{4})$,

bout en se décomposant à 275-290 degrés. Il existe en abondance dans l'eau-de-vie de marc (Grimm).

Lorsqu'on distille le caprate de calcium, on obtient le *caprinone*, $C^{38}H^{38}O^{2}$, corps qui cristallise en lamelles nacrées, rappelant la cholestérine, fusibles à 58 degrés, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool.

Le chlorure de *caprinyle*, préparé au moyen du perchlorure de phosphore, se décompose à la distillation (Grimm).

Il existe sans doute plusieurs acides répondant à la formule $C^{20}H^{20}O^{4}$. Aucun d'eux n'est connu avec certitude. Borodine a signalé un *acide isocaprique* obtenu en oxydant l'alcool ou l'aldéhyde isocaprique par l'acide chromique (1).

ACIDE BROMOCAPRIQUE.

Équiv........ $C^{20}H^{19}BrO^{4}$.
Atom........ $C^{10}H^{19}BrO^{2} = C^{6}H^{13}.CHBr.CH^{2}.CH^{2}.CO^{2}H$.

SYN. — *Acide γ-bromodécylique.*

Il a été préparé par Schneegans, en abandonnant pendant plusieurs heures un mélange d'acide décylénique avec une solution d'acide bromhydrique saturée à zéro.

Huile lourde, que la lessive de soude décompose à chaud en acide bromhydrique et en acide γ-oxydécylique.

ACIDE DIBROMOCAPRIQUE.

Équiv........ $C^{20}H^{18}Br^{2}O^{4}$.
Atom........ $C^{10}H^{18}Br^{2}O^{2}$.

Obtenu par Masino en attaquant par le brome l'acide décylénique, $C^{20}H^{18}O^{4}$.

Il cristallise dans la benzine en prismes monocliniques, fusibles à 135 degrés, peu solubles dans l'eau froide. L'eau bouillante, et surtout les alcalis, le décomposent en donnant une huile bromée, sans dégagement d'acide carbonique (Hell et Scoop).

BIBLIOGRAPHIE

BLONDEAU. — Caprate d'ammonium dans le fromage de Roquefort. *Ann. chim. et phys.* [4], I, 226.

CHEVREUL. — Recherches sur les corps gras. *Ann. chim. et phys.*, II, 333 (1816), et XXII, 366. — Examen comparatif des acides du beurre, de l'acide phocénique et de l'acide hircique. *Ibid.*, XXIII, 23.

(1) Borodine, *Zeitsch. Chem.*, 1870, p. 416.

Fischer. — *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVIII, 307.
Görgey. — Mémoire sur les acides gras du beurre de coco. *Ann. chim. et phys.* [3], XXV, 102.
Grimm. — Sur les acides gras de l'eau-de-vie de marc, du vin de Hongrie et sur quelques dérivés de l'acide caprique. *Soc. chim.*, XV, 235.
Guthzeit. — Acide acétylacétique. *Soc. chim.*, XXXV, 613.
Hell et Schoop. — Acide dibromocaprique. *Soc. chim.*, XXXIII, 265.
Krafft. — Acide caprique. *Berichte der Deuts. chem. Gesellschaft*, XV, 1696.
Lerch. — Acide caprique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIX, 223.
Rowney. — Acide caprique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXIX, 236; *Journ. de pharm. et chim.* [3], XX, 448.
Schneegans. — Acide bromocaprique. *Soc. chim.*, XLV, 378.

II

ACIDES $C^{22}H^{22}O^{4}$.

1° ACIDE UNDÉCYLIQUE.

Équiv........ $C^{22}H^{22}O^{4}$.
Atom........ $C^{22}H^{22}O^{2}$.

Il a été obtenu par Krafft en chauffant à 200-220 degrés l'acide undécylénique, $C^{22}H^{20}O^{4}$, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore. On lave le produit de la réaction à l'acide sulfureux, on le traite par l'amalgame de sodium, en solution alcaline, et on le distille dans le vide.

On obtient le même corps lorsqu'on soumet à la distillation sèche, sous pression réduite, un mélange de laurate et d'acétate de baryum, ce qui fournit l'acétone undécylméthylique. En oxydant ce dernier composé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, on le convertit en acide acétique et en un liquide huileux d'acide undécylique et d'acétone non altéré. On transforme l'acide undécylique en sel de baryum, qu'on lave à l'éther pour enlever l'acétone (Krafft).

L'acide undécylique est en cristaux écailleux, dont l'odeur rappelle celle de l'acide caprique. Il fond à 28°,5, distille à 228 degrés sous la pression de 160 millimètres et à 212°,5 sous celle de 100 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2° ACIDE MÉTHYLDIBUTYLACÉTIQUE.

Équiv........ $C^{22}H^{22}O^{4}$.
Atom........ $C^{12}H^{12}O^{2} = CH^{3}.[C(CH^{3})^{3}]^{2}.CO^{2}H$.

Butlerow l'a obtenu en oxydant l'isotributylène $C^{24}H^{24}$, carbure qui dérive de l'isobutylène par polymérisation, en présence de l'acide sulfurique.

On abandonne pendant quelques jours, à la température ordinaire, un mélange

formé de 1 partie de carbure, 5 parties de bichromate de potassium, 10 parties d'eau et 15 parties d'acide sulfurique. On étend d'eau, on distille tant qu'il passe en liquide huileux, puis on traite le résidu par l'éther ; on évapore celui-ci, on dissout le résidu dans une lessive de soude, et la solution filtrée, après avoir été acidifiée, est de nouveau reprise par l'éther.

L'oxydation de l'isotributylène, en solution acide, fournit les acides carbonique, acétique, triméthylacétique, méthyldibutylacétique, ainsi que de l'acétone ordinaire et des corps neutres oxygénés qui paraissent appartenir à la famille des acétones.

La diversité des produits s'explique par la complexité de la molécule de l'isotributylène, que Butlerow considère comme de l'*éthylène diméthyldibutylé :*

$$C^{24}H^{24} = C^4[C^2H^2](C^2H^4).C^8H^8(C^8H^{10}),$$

en atomes :

$$C^{12}H^{14} = (CH^3)^2C : C(C^4H^9)^2,$$

corps comparable à l'*éthylène tétraméthylé*, c'est-à-dire à la variété de l'hexylène correspondant à la pinacone de Pawlow, laquelle se transforme en pinacoline sous l'influence des acides. Il est à noter que dans un milieu neutre ou alcalin, l'oxydation de l'isobutylène n'est plus accompagnée d'acide méthyldibutylacétique : il se forme beaucoup d'acide acétique et une notable quantité d'acide triméthylacétique, comme dans l'oxydation de l'éthylène tétraméthylé.

L'acide diméthyldibutylacétique est sous forme de larges écailles incolores, brillantes, bouillant à 266 degrés sous la pression normale. Récemment fondu, il se liquéfie à 66-70 degrés, ce qui le distingue nettement de l'acide de Krafft. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un acide faible, capable de décomposer les carbonates, mais qui peut être cependant partiellement déplacé de ses sels alcalins par l'acide carbonique.

Le *diméthyldibutylacétate de sodium*,

$$C^{22}H^{21}NaO^4 + Aq.$$

est une masse cristalline qui absorbe à l'air l'acide carbonique, l'acide organique étant mis partiellement en liberté.

Le *sel de magnésium* se précipite d'une solution concentrée en gouttelettes huileuses qui ne tardent pas à se concréter ; mais, si les solutions sont étendues, le précipité est pulvérulent. Il est soluble dans l'alcool et fort peu dans l'eau, dernier caractère qui permet d'éliminer l'acide triméthylacétique, $C^{10}H^{10}O^4$.

Butlerow a également préparé les sels de potassium, de baryum, de strontium, de calcium, de plomb et d'argent.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{22}H^{22}O^4),$$

en atomes :

$$C^{12}H^{24}O^2 = C^{11}H^{21}O^2.CH^3,$$

se prépare au moyen du sel d'argent et de l'iodure méthylique.

Liquide bouillant à 217-220 degrés.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{22}H^{22}O^4)$$

est liquide et bout à 227-230 degrés (B.).

3° ACIDE UMBELLIQUE.

Équiv........ $C^{22}H^{22}O^4$.
Atom........ $C^{11}H^{22}O^2$.

D'après Stillemann et O'Neill, ce corps existe à l'état de glycéride dans les noyaux du fruit du *Laurier de Californie*, l'*Onodaphné* des botanistes (*Umbellaria californica ; Laurus californica*).

Acide cristallin, fusible à 21-23 degrés, bouillant à 275-280 degrés.

L'*éther méthylique*,

$$C^{24}H^{24}O^4 = C^2H^2(C^{22}H^{22}O^4),$$

est un liquide bouillant à 244-246 degrés.

L'*éther éthylique* bout à 253-255 degrés.

L'*éther isamylique* est un liquide qui bout à 295 degrés (St. et O'N.).

BIBLIOGRAPHIE

Butlerow. — Isotributylène : acide diméthyldibutylacétique. *Soc. chim.*, XXXIII, 538.
Krafft. — Acide undécylique. *Deuts. chem. Gesellschafft*, XI, 2219, et XII (1667).
Stillmann et O'Neill. — Acide umbellique. *Amer. chem. Journ.*, IV, 206.

III

ACIDES $C^{24}H^{24}O^4$.

1° ACIDE LAURIQUE.

Équiv........ $C^{24}H^{24}O^4$.
Atom........ $C^{12}H^{24}O^2$.

Syn. — *Acide laurostéarique.*

Il a été extrait par Marsson, en 1842, de la *laurostéarine*, matière grasse solide contenue dans les bois de laurier (*Laurus nobilis*).

On saponifie la laurostéarine par la potasse, on sépare le savon par le sel marin, on le redissout dans l'eau et on le saponifie à chaud par l'acide tartrique : l'acide vient surnager sous forme d'un liquide huileux, qui se prend par le refroidissement en une masse transparente et cristalline.

Görgey a retrouvé la laurostéarine dans le beurre de coco, où elle est accompagnée, suivant Oudemans, d'un peu d'acide myristique et palmitique, d'acide caprylique, caprique et caproïque. Heintz a constaté sa présence dans le blanc de baleine, et Sthamer dans la matière grasse des fèves Pichurim.

Suivant Krafft, le procédé le plus avantageux pour préparer l'acide laurique consiste à saponifier l'huile de laurier avec une lessive concentrée de potasse; après une ébullition prolongée, on décompose à chaud le savon alcalin par un excès d'acide chlorhydrique et l'on soumet àl a distillation, sous pression réduite, le mélange des acides gras mis en liberté. Les premières portions qui se condensent dans le récipient renferment la majeure partie de l'acide laurique; on rectifie plusieurs fois ce produit sous faible pression. Le rendement est environ 10 pour 100 du poids de l'huile de laurier.

L'acide laurique a été préparé par E. Lutz en partant de l'acide myristique, retiré de la myristine, et en suivant la méthode d'Hofmann, c'est-à-dire en faisant réagir le brome sur les amides.

A cet effet, on chauffe en vase clos, à 220-230 degrés, pendant cinq à six heures, avec de l'ammoniaque aqueuse à 30 pour 100, l'éther myristique, ce qui fournit l'*amide myristique :*

$$C^{28}H^{29}AzO^{2},$$

corps qui cristallise dans la benzine ou le chloroforme en paillettes incolores, fusibles à 102 degrés. On le transforme en *myristine tridécylurée* en le chauffant pendant un quart d'heure avec 1 molécule de brome et une lessive de soude à 10 pour 100, corps qu'on transforme à son tour en *tridécylamine*, $C^{26}H^{29}Az$, par distillation sèche avec la potasse caustique. Cet amide donne le *nitrile tridécylénique*, $C^{26}H^{25}Az$, lorsqu'on attaque à chaud, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, son chlorhydrate avec une quantité de brome calculée et assez de soude pour rendre le liquide alcalin. On convertit ce nitrile en amide, $C^{26}H^{27}Az$, en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec son volume d'acide sulfurique concentré. On réalise ainsi le passage de la quatorzième série dans la treizième série.

En répétant les mêmes opérations, on passe à la douzième série, et l'on prépare :

La *tridécyduodécylurée*, fusible à 100°,5 ;

La *duodécylamine*, qui fond à 25 degrés et bout à 274-275 degrés.

Cette dernière est transformée en nitrile, puis en *duodécylamide ;* ce dernier, qui fond à 97 degrés, est-il chauffé avec l'acide chlorhydrique fumant, on obtient enfin l'*acide duodécylique* ou laurique, en pailletes blanches, fusibles à 35 degrés, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'éther (Lutz).

L'acide laurique cristallise dans l'alcool faible et bouillant en belles aiguilles, soyeuses, groupées en étoiles (Sthamer), et en petits cristaux circulaires, monocloisonnés, lorsqu'on refroidit à zéro sa solution alcoolique concentrée, après qu'elle a commencé à s'effleurir par l'évaporation spontanée. Il fond à 42-43 degrés (B.), à 43°,6 (H.); il se prend par le refroidissement en une masse cristalline, diaphane et friable ; sa densité à 20 degrés est égale à 0,883. Il bout

à 225 degrés, sous la pression de 100 millimètres; c'est le premier acide gras qui ne peut distiller sans décomposition sous la pression normale. Il est très soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther.

Lorsqu'on l'attaque par le perchlorure de phosphore et qu'on chauffe au bain-marie pour terminer la réaction, si l'on chasse l'oxychlorure par distillation dans le vide à 150 degrés, il reste comme résidu du *chlorure de lauryle*, $C^{24}H^{23}ClO^{2}$, corps fusible à 17 degrés et bouillant à 142°,5, sous la pression de 15 millimètres (Krafft et Bürger).

Les laurates sont généralement peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils sont incristallisables, sauf ceux de calcium, de baryum, de strontium et de magnésium. Leur point de fusion varie suivant la nature de la base; ceux qui fondent à une température élevée se ramollissent avant 100 degrés (Oudemans).

Il existe des laurates acides :

$$C^{24}H^{23}MO^{4} + C^{24}H^{24}O^{4}.$$

Toutefois, on n'a pu préparer que ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Lorsqu'on cherche à les précipiter par un sel neutre, on obtient toujours un laurate neutre.

Le *bilaurate d'ammonium* s'obtient en ajoutant un excès d'ammoniaque à de l'acide laurique dissous dans l'alcool; on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales.

Le *bilaurate de potassium* se prépare en dissolvant l'acide laurique dans le laurate neutre de potassium. Par le refroidissement et l'addition d'alcool, le sel acide se dépose sous forme d'un masse incolore, cristalline.

Les laurates alcalins et alcalino-terreux se préparent par précipitation. On peut aussi les obtenir en ajoutant une solution de l'acétate correspondant à de l'acide laurique dissous dans l'alcool. Si la solution est assez étendue pour qu'il ne se forme pas immédiatement un précipité, comme dans le cas du laurate de magnésium, le sel se dépose par le refroidissement.

Le *laurate de sodium* est soluble dans quatre fois son poids d'alcool absolu, à la température de 15 degrés.

Le laurate de potassium est un sel amorphe. 100 parties d'alcool absolu, à 15 degrés, en prennent seulement 4,5 parties.

Le *sel de baryum* est en cristaux lamelleux, microscopiques (H.).

Le *sel de plomb* est cristallisable. Il fond vers 115 degrés.

Le *sel d'argent* est sous forme d'une poudre cristalline.

SOLUBILITÉ DES SELS DE L'ACIDE LAURIQUE.

(Oudemans.)

SELS.	FORMULES.	EAU (1000 p.)		ALCOOL ABSOLU (1000 p.)	
		Ébull.	15°.	Ébull.	15°.
Laurate de magnésium.....	$C^{24}H^{23}MgO^4 + 3 Aq.$	0,411	0,230	126	15,25
— de calcium........	$C^{24}H^{23}CaO^4 + Aq.$	0,547	0,039	22,02	0,719
— de strontium......	$C^{24}H^{23}StO^4 + Aq.$	0,360	0,272	3,59	9,598
— de baryum........	$C^{24}H^{23}BaO^4.$	0,698	0,054	1,009	0,187
— de zinc........ ..	$C^{24}H^{23}ZnO^4 + Aq.$	0,189	0,103	8,78	0,134
— de plomb.........	$C^{24}H^{23}PbO^4.$	0,011	»	2,35	0,047
— de manganèse.....	$C^{24}H^{23}MnO^4 + H^2O^2.$	0,401	0,011	3,82	0,481
— de cobalt.........	$C^{24}H^{23}CoO^4 + Aq.$	0,376	0,072	18,01	0,174
— de nickel..........	$C^{24}H^{23}NiO^4 + H^2O^2.$	0,390	0,197	6,68	0,640
— de cuivre.........	$C^{24}H^{23}NiO^4 + H^2O^2.$	0,029	0,023	6,53	0,775
— d'argent...........	$C^{24}H^{23}NiO^4 + H^2O^2.$	0,405	0,001	0,824	0,323

L'*éther laurique*,

$$C^4H^4(C^{24}H^{24}O^4);$$

en atomes :

$$C^{14}H^{28}O^4 = C^{12}H^{23}O^2.C^2H^5,$$

est une huile qui se concrète vers 10 degrés. Il bout à 269 degrés, et sa densité à 19 degrés est égale à 0,8671 (Delffs).

2° ACIDE HORDÉIQUE.

Équiv........ $C^{24}H^{24}O^4$.
Atom........ $C^{12}H^{24}O^2$.

Lorsqu'on prépare l'acide formique en distillant 4 parties d'orge (*Hordeum vulgare*) avec 6 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'eau, on recueille, comme produit accessoire, une petite quantité d'une matière grasse, blanche, brillante, surnageant le liquide condensé dans le récipient. Cette matière, qui est cristalline, est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 60 degrés et se solidifie à 55 degrés. C'est un acide gras qui se combine facilement aux alcalis et qui décompose les carbonates alcalins.

D'après Fred. Beckmann, cet acide est isomère avec l'acide laurique de Marsson; mais il n'a pas été l'objet d'une étude assez approfondie pour que son existence soit suffisamment démontrée.

On peut en dire autant de l'acide retiré par Kingzett du beurre de cacao. Cet acide, qui fond à 57°,5, cristallise en lamelles ou en longues aiguilles déliées.

BIBLIOGRAPHIE.

Beckmann. — Sur l'acide hordéique, nouveau terme de la série des acides gras. *Ann. phys. et chim.*, XLVI, 226 (1856).

Görgey. — Sur les acides du beurre de cacao. *Ann. phys. et chim.*, XXV, 102 (1849).

Heintz. — Acide laurique. *Ann. Poggend.*, XCII, 429, 588, et *Ann. Chem. und Pharm.*, XCII, 298.

Kingzett. — Sur deux nouveaux acides gras contenus dans le beurre de cacao. *Soc. chim.*, XXX, 271.

Krafft. — Préparation de l'acide laurique et sa transformation en acide undécylique. *Soc. chim.*, XXXII, 541.

Krafft et Burger. — Homologues du chlorure d'acétyle. *Soc. chim.*, XLIV, 5153.

Lutz. — Rétrogradation de l'acide myristique en acide laurique. *Soc. chim.*, XLVI, 758.

Marsson. — Acide laurostéarique. *Journ. pharm. et chim.*, II, 42 (1842).

Oudemans. — Sur les laurates. *Soc. chim.*, V, 568 (1863). — Acide du beurre de cacao. *Ibid.*, 570.

Sthamer. — Acide laurostéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVI, 290.

IV

ACIDES $C^{26}H^{26}O^{4}$.

ACIDE TRIDÉCYLIQUE.

Équiv........ $C^{26}H^{26}O^{4}$.
Atom........ $C^{13}H^{26}O^{2}$.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche, sous pression réduite, un mélange d'acétate et de myristate de baryum, on obtient un acétone, $C^{30}H^{30}O^{2}$, qui fond à 49 degrés et qui bout à 294 degrés :

$$C^{4}H^{3}BaO^{4} + C^{28}H^{27}BaO^{4} = C^{2}Ba^{2}O^{6} + C^{30}H^{30}O^{2}.$$

En oxydant cet acétone méthyltridécylique par l'acide chromique, on obtient un mélange d'acide acétique et d'acide tridécylique :

$$C^{30}H^{30}O^{2} + 3O^{2} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{26}H^{26}O^{4}.$$

On purifie l'acide tridécylique par distillation, et en passant par le sel de baryum.

Il est en écailles cristallisées, fusibles à 40°,5, bouillant à 236 degrés, sous la pression de 100 millimètres (Krafft).

BIBLIOGRAPHIE.

Krafft. — Sur l'acide tridécylique. *Soc. chim.*, XXXIII, 542.

V

ACIDES $C^{28}H^{28}O^4$.

1° ACIDE MYRISTIQUE.

Équiv........ $C^{28}H^{28}O^4$.
Atom........ $C^{14}H^{28}O^2$.

L'acide myristique a été trouvé, en 1841, par Playfair dans le beurre de muscade (*Myristica moschata*), où il existe combiné à la glycérine sous forme de *myristine*. Uricœchea a constaté la présence de cette dernière dans la *Myristica Otoba*, et Görgey dans le beurre de coco; Oudemans, dans le pain de Dika, fabriqué avec les fruits du *Mangifera gabonensis* (Anacardiacées).

Pour le préparer, Playfair enlève d'abord avec l'alcool ordinaire deux des graisses qui constituent le beurre de muscade ; le résidu est purifié par dissolution dans l'éther, expression entre des doubles de papier Joseph, jusqu'à ce que le point de fusion reste fixe à 31 degrés ; le produit, qui constitue la myristine, est saponifié à l'ébullition par une dissolution concentrée de potasse caustique. En dissolvant le savon dans l'eau et en divisant le soluté par l'acide chlorhydrique en excès, l'acide myristique se sépare sous forme d'une huile incolore qui se concrète par le refroidissement, en prenant une texture cristalline; on lave cette masse à l'eau bouillante et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Krafft conseille de distiller l'acide sous pression réduite.

L'acide myristique est d'un blanc de neige; il cristallise dans l'alcool en cristaux soyeux, fusibles à 53°,8 (K.), bouillant à 196,°5 sous une pression de 15 millimètres, et à 250°,5 sous la pression de 100 millimètres. Sa densité 53°,8 est égale à 0,8622 (K.).

L'alcool bouillant le dissout aisément et le soluté rougit le papier de tournesol ; il est également très soluble dans l'alcool. A la distillation, il se décompose en partie, une autre partie passant sans altération.

Il est attaqué par l'acide nitrique ordinaire, avec dégagement de vapeurs rutilantes.

Tandis que le brome est presque sans action sur l'acide myristique, même à 120 degrés, le chlore est vivement absorbé à 100 degrés, avec dégagement d'acide chlorhydrique, sous l'influence de la lumière. Il en résulte un acide monochloré, qui n'a pas été isolé à l'état de pureté. En continuant l'action du chlore, éthérifiant le produit brut et saponifiant par la potasse, on obtient un acide huileux, qui se concrète vers 12 degrés, sans doute l'*acide myristolique*, $C^{28}H^{24}O^4$; car ce corps absorbe le brome pour fournir un acide *tétrabromomyristique*, $C^{28}H^{24}Br^4O^4$, lequel perd 2 HBr pour engendrer un acide $C^{28}H^{22}Br^2O^4$, qui régénère l'acide fusible à 12 degrés lorsqu'on le soumet à l'action de l'hydrogène naissant (Masino).

L'*acide myristique tétrabromé* est un corps peu stable, qui se décompose, dès la température ordinaire, en acides bromhydrique et dibromomyristolique (M.).

L'*anhydride myristique* se prépare en attaquant le myristate de potassium par l'oxychlorure de phosphore, d'après le procédé général de préparation des acides anhydres. C'est une matière grasse, d'une texture à peine cristalline, dont le point de fusion est situé à quelques degrés au-dessous de celui de son générateur ; chauffée légèrement, elle émet des vapeurs qui sont douées d'une odeur agréable (Chiozza et Malebra).

Le *myristate de potassium*,

$$C^{28}H^{27}KO^{4},$$

se prépare en chauffant l'acide myristique avec une dissolution concentrée de carbonate de potassium ; on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu.

Il est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il sert à préparer plusieurs autres sels par double décomposition.

Le *myristate de baryum*, qu'on prépare avec le sel précédent, est une matière blanche, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool (P.).

Le *myristate de magnésium*,

$$C^{28}H^{27}MgO^{4} + 3Aq.,$$

cristallise en aiguilles microscopiques (H.).

Le *myristate de plomb*, obtenu au moyen du sous-acétate de plomb et du sel potassique, est un sel pulvérulent, amorphe, pesant, insoluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est également amorphe et anhydre.

Le *sel d'argent*, préparé au moyen du nitrate d'argent, est une poudre blanche, légère, qui se colore à la lumière ; il est insoluble dans l'eau. Il est très soluble dans l'ammoniaque, qui abandonne à l'évaporation de gros cristaux transparents (P.).

L'*éther éthylique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{22}H^{28}O^{4}),$$

qu'on prépare en faisant passer le gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de l'acide, est un liquide transparent, incolore, huileux, ayant pour densité 0,864 (P.).

Le *myristanilide*,

$$C^{28}H^{26}O^{2}(C^{12}H^{7}Az),$$

se produit en faisant bouillir l'acide myristique avec l'aniline. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à 84 degrés, très solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme (Masino).

2° ACIDE DIŒNANTHIQUE.

Équiv....... $C^{28}H^{28}O^{4}$.
Atom........ $C^{14}H^{28}O^{2} = (C^{5}H^{11})CH(C^{7}H^{15}).CO^{2}H$.

Lorsqu'on traite une solution éthérée d'œnanthol, $C^{14}H^{14}O^{2}$, par le sodium, en présence de l'eau, la couche aqueuse contient de l'acide heptylique, tandis que l'éther dissout une substance cristalline qui passe entre 266 et 268 degrés. C'est un aldéhyde, $C^{28}H^{28}O^{2}$, qui fournit à l'oxydation des acides heptylique et hexylique. Avec l'oxyde d'argent, on obtient une petite quantité d'un acide bouillant à 300-310 degrés, encore liquide à —10 degrés, l'acide heptylpentylacétique de Perkin.

BIBLIOGRAPHIE

KRAFFT. — Acide myristique. *Berichte der deuts. chem. Gesellschafft*, XII, 1669; XV, 1724; XVI, 1729; *Soc. chim.*, XXXIII, 542.
MASINO. — Dérivés de l'acide myristique. *Soc. chim.*, XXXIV, 650.
OUDEMANS. — Acide myristique. *Jahresberichte der Chemie*, 322 (1860).
PERKIN. — Action de l'hydrogène sur l'œnanthol; acide heptylpentacétylique. XXXIX, 670.
PLAYFAIR. — Recherches sur la graisse solide du beurre de muscade.
OUDEMANS. — Examen du pain de Dika. *Journ. pharm. et chim.*, XXXIX, 239.
URICŒCHEA. — Acide myristique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 369.

VI

ACIDES $C^{30}H^{30}O^{4}$.

1° ACIDE ISOCÉTIQUE.

Équiv........ $C^{30}H^{30}O^{4}$.
Atom........ $C^{15}H^{30}O^{2}$.

Suivant Bouis, cet acide existe à l'état de glycéride dans l'huile du pignon d'Inde (*Jatropha curcas*) ou graine de médicinier. On en retire par saponification 18 à 20 pour 100 du poids de l'huile. On l'exprime à la presse pour enlever l'acide oléique et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en lamelles brillantes, fondant à 55 degrés et se concrétant à 53°,5.

Le *sel d'argent* est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant. Chauffé graduellement, il fond et brûle aisément sans répandre d'odeur, en laissant un résidu d'argent métallique.

L'*éther éthylique*, l'*isocétate d'éthyle*,

$$C^{4}H^{4}(C^{30}H^{30}O^{4}),$$

est sans odeur. Il fond à la chaleur de la main, se solidifie à 21 degrés et reste alors parfaitement transparent en prenant une texture cristalline (B.).

Lorsqu'on chauffe l'huile de médicinier avec de l'ammoniaque en dose élevée, on obtient l'*isocaétamide*,

$$C^{30}H^{29}(AzH^2)O^2,$$

substance blanche, nuancée, fusible à 67 degrés (B.).

2° ACIDE PENTADÉCYLIQUE.

Équiv........ $C^{30}H^{30}O^4$.
Atom......... $C^{15}H^{30}O^2$.

Il a été obtenu par Krafft, en prenant pour point de départ l'acide palmitique fusible à 62 degrés. En distillant le sel de baryum avec l'acétate de baryum on obtient l'*acétone méthylpentadécylique :*

$$C^{32}H^{31}BaO^4 + C^4H^3BaO^4 = C^2Ba^2O^6 + C^{34}H^{34}O^2.$$

Oxydé par l'acide chromique, ce corps fournit l'acide cherché :

$$C^{34}H^{34}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{30}H^{30}O^4.$$

Après avoir été fondu, l'acide pentadécylique prend l'aspect d'écailles nacrées, fusibles à 51 degrés, bouillant à 257 degrés sous la pression de 100 millimètres. L'acétone, qui sert de terme intermédiaire, fond à 48 degrés et bout à 320 degrés sous la pression normale (Krafft).

3° ACIDE AGARICIQUE.

Équiv........ $C^{30}H^{30}O^4$.
Atom......... $C^{15}H^{30}O^2$.

Il a été retiré par Thömer de l'*Agaricus integer*.

Lorsqu'on épuise ce champignon par l'alcool, qu'on décolore par le noir lavé et qu'on évapore à sec, il reste un résidu presque blanc, auquel l'eau enlève de a mannite ; on reprend par de la soude alcoolique, on chasse l'alcool et l'on précipite par de l'acide chlorhydrique. Il se sépare un liquide huileux, qui se concrète par le refroidissement et qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 69°,5-70 degrés.

L'acide agaricique est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne, l'alcool froid, l'acide acétique, très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool bouillant.

Les sels alcalins, peu solubles dans l'eau froide, sont assez solubles à chaud. Ils sont floconneux ou gélatineux, excepté le *sel d'ammonium* qui cristallise en lamelles.

Les *sels de calcium, de baryum, de magnésium, de plomb* et *d'argent* sont des précipités insolubles, floconneux, paraissant constituer des mélanges de sels neutres et de sels basiques.

Le *sel de baryum* fond à 113°,5-114 degrés.

4° ACIDE PENTADÉCYLIQUE DE LIEBERMANN ET BERGAMI.

On dissout 5 parties d'alcool coccocérylique, retiré de la cire de cochenille (*Coccus cacti*), dans 75 parties d'acide acétique glacial; on porte à l'ébullition et l'on ajoute 5 parties d'acide chromique dissous dans le double de son poids d'acide acétique; on fait bouillir le tout pendant trois heures au réfrigérant ascendant. Pendant cette opération, il se dégage beaucoup d'acide carbonique; en lavant à l'eau, on élimine l'acide acétique; et en ajoutant une lessive de potasse, on précipite l'alcool inaltéré, dont on se débarrasse par filtration, ainsi que du sesquioxyde de chrome. En traitant enfin la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide gras. On ajoute à sa solution ammoniacale du chlorure de calcium; du sel de chaux purifié, on retire l'acide à l'état de pureté. C'est le produit principal de la réaction, car l'acide coccocérylique en fournit 40 pour 100 de son poids.

On peut remplacer l'alcool coccocérylique par l'acide coccérique, $C^{62}H^{62}O^{6}$. En conduisant l'opération comme précédemment, il reste environ 60 pour 100 d'acide coccérique non attaqué; mais le produit principal est toujours l'acide gras $C^{30}H^{30}O^{4}$.

Cet acide pentadécylique fond à 59-60 degrés lorsqu'on le prépare avec l'alcool coccocérylique; à 62 degrés lorsqu'il a été obtenu avec l'acide coccérique. On a vu plus haut que ceux de Bouis et de Krafft fondent à 51-55 degrés, et celui de Thömer à 69-70 degrés; le nouvel acide semble donc être isomérique avec ces derniers.

L'*éther méthylique*,

$$C^{2}H^{2}(C^{30}H^{30}O^{4}),$$

obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une dissolution alcoolique de l'acide, est un corps soluble, fusible à 66-68 degrés.

Liebermann et Bergami ont également préparé les sels de calcium et de baryum. C'est par une étude attentive de ces dérivés qu'on pourra établir l'identité ou l'isomérie des acides pentadécyliques qui viennent d'être décrits, car la détermination des points de fusion est insuffisante pour arriver à ce résultat.

BIBLIOGRAPHIE

BERGAMI et LIEBERMANN. — Sur la cire de cochenille : oxydation de l'alcool coccocérylique et de l'acide coccérique. *Soc. chim.*, XLVIII, 358.
BORECK. — Acide palmitique. *Jahresberichte der Chem.*, 404 (1850).
BOUIS. — Acide isocétique. *Comptes rendus de l'Acad.*, XXXIX, 923 (1854).
KRAFFT. — Acide pentadécylique. *Soc. chim.*, XXXIII, 542.
THÖRNER. — Acide retiré de l'*Agaricus integer*. *Soc. chim.*, XXXIV, 447.

VII

ACIDES $C^{32}H^{32}O^4$.

1° ACIDE PALMITIQUE.

Équiv........ $C^{32}H^{32}O^4$.
Atom........ $C^{16}H^{32}O^2$.

L'acide palmitique se rencontre à l'état libre dans l'huile de palme conservée depuis longtemps (Fremy). Elle existe, à l'état de glycéride, dans la même huile, à côté de la stéarine et de l'oléine, dans la graisse de Chine du *Stillingia sebifera* (Borck); dans la cire du Japon (Sthamer); dans le blanc de baleine (Heintz). Il existe, combiné à l'alcool mélissique, dans la cire des abeilles, etc.

Il prend régulièrement naissance :

1° Lorsqu'on chauffe l'éthal, à une température de 300 degrés, avec la chaux potassée (Dumas et Stas) :

$$C^{32}H^{34}O^2 + KHO^2 = C^{32}H^{31}KO^4 + 2H^2.$$

2° Lorsqu'on attaque l'acide oléique par la potasse en fusion (Varrentrapp) :

$$C^{36}H^{34}O^4 + 2KHO^2 = C^{32}H^{31}KO^4 + C^4H^3KO^4 + H^2.$$

3° Dans la distillation sèche de la cétine (Smith) :

$$C^{32}H^{32}(C^{32}H^{32}O^4) = C^{32}H^{32} + C^{32}H^{32}O^4.$$

4° Lorsqu'on saponifie, par les alcalis, l'huile de palme, la cire d'abeilles (*Apis mellifica*), le blanc de baleine, la graisse humaine, etc.

Lorsqu'on mélange l'éthal (*alcool cétylique*) avec cinq à six fois son poids de chaux potassée, et qu'on chauffe le tout dans un bain d'alliage, à une température de 210-220 degrés; il se dégage de l'hydrogène pendant quelques heures, même en opérant seulement sur une vingtaine de grammes d'éthal. On dissout le produit dans l'eau et l'on précipite par l'acide chlorhydrique. Pour purifier l'acide, on le fait bouillir avec de l'eau de baryte, on évapore à sec, on reprend par l'alcool pour enlever l'éthal non attaqué, et l'on décompose le sel barytique par l'acide chlorhydrique. Suivant Heintz, ce procédé donne difficilement de l'acide palmitique pur.

Un autre moyen consiste à soumettre la résine à la distillation sèche, à saponifier le produit par la potasse et à décomposer le savon par l'acide chlorhydrique, après avoir enlevé l'hydrocarbure qui surnage le liquide aqueux.

Varentrapp conseille de chauffer l'acide oléique dans une capsule d'argent, avec un léger excès de potasse caustique et quelques gouttes d'eau ; on ajoute ensuite une quantité d'alcali double du poids de l'acide oléique et l'on chauffe doucement, jusqu'à fusion complète; il est bon d'ajouter quelques gouttes d'eau, afin de modérer l'élévation de la température. Dès que tout le mélange est porté à la température de la potasse fondante et a pris une teinte jaune, il se dégage de l'hydrogène, jusqu'à ce que l'opération soit terminée. On jette la masse encore chaude dans l'eau, et, si celle-ci n'est pas trop abondante, le savon surnage sans se dissoudre; on l'enlève, on le dissout dans l'eau, et on le précipite par le sel marin; on le reprend par l'eau et on le précipite par l'acide chlorhydrique.

Il est préférable de saponifier l'huile de palme avec la potasse ou la soude caustique, puis de décomposer le savon par l'acide chlorhydrique ou par l'acide tartrique. Il se sépare un mélange d'acides oléique et palmitique, qu'on dissout dans l'alcool chaud, le soluté étant ensuite abandonné à la cristallisation. On exprime les cristaux dans du papier Joseph, et l'on répète au besoin plusieurs fois ce traitement, de manière à enlever tout l'acide oléique.

L'huile de palme ancienne renferme jusqu'au tiers de son poids d'acide palmitique libre. La palmitine qu'elle contient s'altère peu à peu au contact de l'air et de l'humidité, de manière à mettre en liberté ses deux générateurs, acide palmitique et glycérine.

Pour extraire la palmitine de la graisse humaine, on saponifie cette dernière par la soude caustique, on décompose le savon par l'acide chlorhydrique; on presse l'acide pour en séparer autant que possible l'acide oléique, et on le fait cristalliser dans l'alcool. En répétant deux ou trois fois cette manipulation, on élimine complètement l'acide oléique. Il est bon de passer en dernier lieu par le sel de baryum, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion soit de 62 degrés (Heintz).

La cire de myrte (*Myrica cerifera*) convient bien pour cette préparation; car, en dehors de l'acide palmitique, elle ne renferme qu'une petite quantité d'acide laurique (Chittenden, Smith).

L'acide palmitique cristallise en écailles incolores, inodores et insipides. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 9,32 parties, à la température de 19°,5 (C. et S.). Sa densité à 62 degrés est égale à 0,8527 ; il fond à 62 degrés (H.) et se prend par le refroidissement en paillettes nacrées et brillantes, qui ne sont mêlées d'aiguilles que s'il renferme de l'acide stéarique (Heintz). Suivant Fremy, lorsqu'il a été chauffé à 250 degrés, il se dépose dans l'alcool en petits cristaux très durs.

Il bout à 239-246 degrés (Cornelley et Williams), à 268°,5 sous la pression de 100 millimètres, à 215 degrés sous celle de 15 millimètres (K.). A la pression ordinaire, il bout en se décomposant partiellement et se volatilise sans résidu.

Lorsqu'on le maintient en fusion au contact de l'air, il s'altère légèrement et Schwarz admet qu'il perd du carbone et de l'hydrogène pour le transformer en *acide palmitonique*.

Lorsqu'on l'attaque au bain-marie par le perchlorure de phosphore, molé-

cule pour molécule, et qu'on chasse l'oxychlorure par distillation dans le vide jusqu'à 150 degrés, il reste comme résidu du *chlorure de palmityle*, $C^{32}H^{31}ClO^{2}$, corps fusible à 12 degrés et bouillant à 192°,5, sous la pression de 15 millimètres (Krafft et Bürger).

L'*anhydride palmitique*,

$$C^{32}H^{30}O^{2}(C^{32}H^{32}O^{4}),$$

est un corps solide qui fond à 64 degrés (Villier).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans l'acide fondu et exposé à la lumière, il se produit une série d'acides chlorés, dont les premiers sont liquides à la température ordinaire, tandis que les autres sont durs et transparents comme de la résine. Le composé le plus stable a pour formule $C^{32}H^{28}Cl^{4}O^{4}$.

Les acides bromés sont mieux connus.

L'*acide dibromopalmitique*,

$$C^{32}H^{30}Br^{2}O^{4},$$

a été préparé par Schröder en combinant le brome à l'acide hypogéique, $C^{32}H^{30}O^{4}$. C'est une masse amorphe, fusible à 29 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les alcalis. Une solution alcoolique de potasse le transforme en acide hypogéique monobromé.

L'*acide goïdinique*, $C^{32}H^{30}O^{4}$, se comporte de la même manière (S.).

L'*acide tribromopalmitique* a été obtenu par Schröder en faisant réagir le brome sur l'acide bromohypogéique,

$$C^{32}H^{29}BrO^{4} + Br^{2} = C^{32}H^{29}Br^{3}O^{4}.$$

Masse amorphe, jaunâtre, fusible à 30 degrés, que la potasse alcoolique à l'ébullition transforme en acide $C^{32}H^{27}BrO^{4}$.

L'*acide tétrabromopalmitique* se prépare en combinant le brome à l'acide palmitolique :

$$C^{32}H^{28}O^{4} + 2Br^{2} = C^{32}H^{28}Br^{4}O^{4}.$$

Il cristallise en tables légèrement jaunâtres (S.).

PALMITATES.

Comme ses homologues inférieurs, l'alcide palmitique est monobasique et les palmitates neutres ont pour formule :

$$C^{32}H^{31}MO^{4}.$$

Ils sont insolubles dans l'eau, excepté ceux d'ammoniaque, de potasse et de soude. On connaît plusieurs sels acides.

On prépare les palmitates insolubles en précipitant les solutés alcooliques de

sels métalliques par une dissolution alcoolique de palmitate alcalin. Ils ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Chevreul, Fremy, Heintz, Maskelyne, Chittenden et Smith.

Le *sel d'ammonium* est à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel de potassium* est blanc nacré, cristallin, décomposable par l'eau en excès, soluble dans l'alcool (Dumas et Stas).

Suivant Chevreul, il existe un *sel acide*,

$$C^{32}H^{31}KO^{4} + C^{32}H^{32}O^{4}.$$

Le *sel de sodium* cristallise dans l'alcool en lamelles feuilletées.

Le *sel acide* est à peu près soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud (Chevreul).

Le *sel de magnésium* est sous forme d'une poudre cristalline, fusible à 120 degrés (H.). 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 0,4869 à la température de 20 degrés (Ch. et S.).

Le *sel de baryum* est un précipité blanc, nacré, cristallin, qui se décompose à chaud, sans entrer en fusion. 100 parties d'alcool absolu en prennent seulement 0,0035 à 20 degrés, et 0,0128 à l'ébullition.

Le *sel de calcium* n'est guère plus soluble dans l'alcool absolu, qui n'en prend que 0,0103 à 20 degrés (Ch. et S.).

Le *sel de cuivre* est une poudre bleu verdâtre, formée de paillettes microscopiques. Il fond à chaud en une liqueur verte qui se décompose à quelques degrés au-dessus du point de fusion (Maskelyne).

Le *sel de plomb* est un précipité blanc en paillettes microscopiques. Il fond à 112 degrés (Boreck). 100 parties d'alcool absolu dissolvent 0,0157 de sel à 21 degrés.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe, volumineux, peu altérable à la lumière.

L'*éther méthylique, palmitate de méthyle*,

$$C^{2}H^{2}(C^{32}H^{32}O^{4}),$$

est en cristaux fusibles à 28 degrés (Berthelot).

L'*éther éthylique* cristallise en aiguilles fusibles à 24°,2.

L'*éther isoamylique* est une substance molle, non cristalline, fusible à 9 degrés.

L'*éther octylique* fond à 8°,5 (Hanhart).

2° ACIDE DIHEPTYLACÉTIQUE NORMAL.

Équiv........ $C^{32}H^{32}O^{4}$.
Atom........ $C^{16}H^{32}O^{2} = CH(C^{7}H^{15})^{2}.CO^{2}H$.

Il se forme lorsqu'on fait réagir une lessive concentrée de potasse sur le diheptyloacéto-acétate d'éthyle.

Il se présente sous forme d'une masse grasse, rappelant la paraffine. Il fond à 26-27 degrés, distille à 240-250 degrés sous une pression de 80-90 millimètres. Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau ; les sels terreux ont une grande tendance à se transformer en sels basiques.

Le *sel de baryum*,

$$C^{32}H^{31}BaO^4,$$

est un précipité blanc, qui cristallise en aiguilles feutrées.

Le sel de cuivre est un précipité amorphe, caractéristique. Il se dépose en petits cristaux grenus lorsqu'on ajoute un peu d'eau à sa solution alcoolique. Il fond à 227 degrés.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{32}H^{32}O^4),$$

est un liquide qui bout à 309-311 degrés (Jourdan).

BIBLIOGRAPHIE.

BUFF. — Fusion des acides gras. *Soc. chim.*, IV, 65.
BURGER et KRAFFT. — Homologues élevés du chlorure d'acétyle. *Soc. chim.*, XLIV, 522.
CHETTENDON et SMITH. — Sur la cire du myrte. *American chem. Journ.*, VI, 218.
DUMAS et STAS. — Sur l'éthal. *Ann. chim. et phys.* [3], XXIII, 124.
FREMY. — Sur un nouvel acide gras retiré de l'huile de palme. *Journ. de pharm. et chim.*, XXVI, 757 (1840).
HEINTZ. — *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVIII, 298.
JOURDAN. — Isomère de l'acide palmitique. *Soc. chim.*, XXXII, 648.
MASKELYNE. — Acide palmitique. *Jahresberichte der Chemie*, 519 (1855).
SCHLEBUSCH. — Sur les acides gras chlorés. *Soc. chim.*, VIII, 441.
SCHRÖDER. — Acide palmitique dibromé. *Soc. chim.*, IX, 375.
SCHWARTZ. — Acide palmitique. *Journ. pharm. et chim.* [3], XI, 187.
SMITH. — Sur la cétine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLII, 241.
STENHOUSE. — Transformation de l'acide oléique en acide palmitique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXV, 210.
STHAMER. — Acide palmitique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIII, 339.

VIII

ACIDES $C^{34}H^{34}O^4$.

ACIDE MARGARIQUE.

Équiv........ $C^{34}H^{34}O^4$.
Atom........ $C^{19}H^{34}O^2$.

HISTORIQUE.

Dès l'année 1816, Chevreul a retiré des graisses un *acide margarique* fusible à 60 degrés, et un *acide margareux*, actuellement l'acide stéarique, fusible à 75 degrés et le solidifiant à 70 degrés. Plus tard, l'acide fusible à 60 degrés a été considéré comme un acide gras spécial ayant pour formule $C^{34}H^{34}O^4$.

En 1852, Heintz a émis l'opinion que l'acide margarique de Chevreul, fusible à 60 degrés, était un mélange de 90 pour 100 d'acide palmitique et de 10 pour 100 d'acide stéarique ; que celui de Varrentrapp, extrait de la graisse de l'homme, ainsi que celui de Gottlieb retiré de la graisse d'oie, étaient constitués par un mélange analogue ; que l'acide stéarique, traité par l'acide azotique, ne fournit pas d'acide margarique, comme l'avait annoncé Broméis, un acide volatil abaissant le point de fusion de l'acide stéarique non décomposé ; qu'il en est de même du produit qu'on obtient en oxydant l'acide oléique par l'acide nitrique. En un mot, suivant Heintz, l'acide margarique de la plupart des chimistes peut être séparé, par précipitations fractionnées, en acides stéarique et palmitique ; les acides gras ne peuvent constituer des mélanges, alors que ni leur composition, ni leurs points de fusion ne peuvent être modifiés par plusieurs cristallisations ; d'ailleurs, ces mélanges diffèrent des acides purs par leur point de fusion et par la manière dont ils se comportent à la cristallisation.

D'autre part, Oudemans a démontré que l'acide margarique retiré du beurre de Shea (*Shea-Buttler*), provenant des fruits du *Bassia Parkii*, était un mélange de 29,7 pour 100 d'acide oléique et de 70,3 pour 100 d'acide stéarique presque pur. En effet, ce mélange fond vers 60 degrés, et, après purification et expression, le point de fusion remonte à 69 degrés.

L'acide obtenu par Redtenbacher dans la distillation sèche de l'acide stéarique n'est autre chose que ce dernier non décomposé et devenu plus ou moins impur. Il en est de même des produits obtenus par Varrentrapp en distillant les graisses de bœuf, de saindoux, d'huiles d'olive, etc. Suivant Anderson, c'est l'acide palmitique qui prend naissance dans ces conditions, et qui tire son origine de l'oléine. Enfin, l'acide margarique de Poleck, de Lewy et autres chimistes, retiré par saponification de la cire ou par la distillation de ce produit, est constitué par de l'acide palmitique plus ou moins pur.

Il résulte de ce qui précède, que la présence de l'acide margarique dans le règne végétal est douteuse. Suivant Ebert, on le rencontrerait dans le frai de poisson.

PRÉPARATION.

Köhler a obtenu synthétiquement l'acide margarique, mais à l'état impur, en chauffant à 140 degrés le cétylsulfate de potassium avec du cyanure de potassium renfermant de l'alcali libre.

En 1857, Becker a décomposé le cyanure de cétyle par la potasse caustique, selon le procédé Dumas, Malagutti et Leblanc. Il s'est procuré le cyanure en traitant l'iodure de cétyle par une solution alcoolique de cyanure de potassium. Toutefois, ce chimiste ne paraît pas avoir obtenu ce produit pur, car il indique 52-53 degrés pour le point de fusion, alors que l'acide margarique pur fond à 60 degrés, comme l'a indiqué Chevreul.

Voici le procédé de préparation qui a été donné par Heintz : on fait bouillir le cyanure de cétyle avec la potasse alcoolique, aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque ; on décompose le résidu solide par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; l'acide gras séparé est agité avec de l'ammoniaque et le soluté

trouble est précipité par le chlorure de baryum. Après un lavage à l'eau et à l'alcool, on fait bouillir à plusieurs reprises le sel barytique avec de l'éther, afin d'enlever de l'éther et de l'aldéhyde cétyliques, corps fusibles au-dessous de 40 degrés. En agitant le sel purifié avec de l'acide chlorhydrique et de l'éther, ce dernier abandonne à l'évaporation un produit liquide, jaunâtre, qui se concrète en écailles cristallines, fusibles à 56°,5. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool, puis en effectuant des précipitations fractionnées de sel de sodium par l'acétate de magnésium et en faisant finalement cristalliser les différentes portions d'acide. On sépare ainsi un autre acide plus riche en carbone, qui n'a pu être isolé à l'état de pureté. Enfin, les dernières portions d'acide, précipitées par l'acétate de magnésium, renferment l'acide margarique.

Krafft vient de préparer un acide jouissant des propriétés de l'acide margarique de synthèse, en prenant pour point de départ l'acide stéarique. A cet effet on distille, sous faible pression, un mélange de stéarate et d'acétate de calcium, ce qui fournit un acétone $C^{38}H^{38}O^2$, qu'on oxyde par l'acide chromique :

$$C^{38}H^{38}O^2 + 3O^2 = C^4H^4O^4 + C^{34}H^{34}O^4.$$

Cet acide fond à 59 degrés, et bout vers 277 degrés sous la pression de 110 millimètres.

PROPRIÉTÉS.

L'acide margarique de synthèse est en cristaux blancs, fusibles à 59°,8 (Kraft) ; il se concrète par le refroidissement en écailles cristallines. Il présente les caractères d'un principe immédiat pur, car il ne peut plus être dédoublé en acides gras d'un point de fusion différent.

Le *sel de baryum* s'obtient en précipitant la solution alcoolique du sel de sodium par le nitrate de baryum et en lavant à l'eau le précipité.

Poudre blanche, amorphe, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent* est un précipité qu'on prépare en précipitant le sel sodique par le nitrate d'argent.

Poudre blanche, amorphe, légère après dessiccation.

Le *sel sodique* se prépare comme le myristate de sodium.

BIBLIOGRAPHIE

Anderson. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 376.

Becker. — Formation artificielle de l'acide margarique. *Ann. phys. et chim.* [3], LII, 390.

Bussy et Lecanu. — Distillation des corps gras ; séparation de l'acide margarique. *Ann. phys. et chim.*, XXX, 12 (1825).

Bromeis. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 74, 84 ; XLV, 127.

Chevreul. — Examen des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie. *Ann. chim. et phys.*, II, 339 (1816).

Erdmann. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXV, 498.

Gottlieb. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVII, 136.

Heintz. — Sur l'acide margarique de synthèse. *Ann. Poggend.*, LXXXII, 553 (1852).

Köhler. — Synthèse de l'acide margarique. *Zeitsch. für die Oetamn. Naturwis.*, VII, 352.

Kolbe. — Acide margarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLI, 54.

KRAFFT. — Acide margarique dérivé de l'acide stéarique. *Soc. chem.*, XXXIII, 542.
MEYER. — Sur l'acide margarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 85.
OUDEMANS. — Acides gras contenus dans le beurre de Shea. *Soc. chim.*, V, 570 (1863).
REDTENBACHER. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 56.
SACC. — *Ibid.*, LI, 225.
THOMSON et WOOD. — *Journ. für prak. Chem.*, XLVII, 237.
VARENTRAPP. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 74, 84; XLV, 127.

IX

ACIDES $C^{36}H^{36}O^4$.

I. — ACIDE STÉARIQUE.

Équiv........ $C^{36}H^{36}O^4$.
Atom........ $C^{18}H^{36}O^2$.

SYN. — *Acide cétylacétique; acide bassique; acide stéarophanique; acide anamirtique.*

HISTORIQUE.

Il a été découvert en 1811 par Chevreul, en saponifiant les corps gras solides, notamment le suif. C'est le plus commun des acides gras proprement dits : ceux qui ont été décrits sous les noms d'acide bassique (Hardwick), anamirtique (Cradwer), stéarophanique (Fracis), etc., ne sont autre chose que de l'acide stéarique impur.

L'acide stéarique est très abondant dans les graisses de bœuf et de mouton ; on les rencontre aussi dans les graisses les plus diverses, comme le beurre, la graisse humaine, celles d'oie, de serpent, spermacéti, ainsi que dans beaucoup de produits végétaux, comme le cacao, l'olive, la moutarde noire, la coque du Levant, etc.—Il constitue le produit principal des bougies stéariques, obtenues par la saponification des corps gras solides. On le rencontre en effet le plus souvent à l'état de glycéride, dans les composés organiques d'origine végétale ou animale, comme dans le *Menispermum Cocculus* (Römer et Schmith).

Il a été obtenu synthétiquement par Saytzeft en oxydant l'acide oléique par le permanganate de potassium, en solution alcaline : on obtient un acide dioxystéarique $C^{36}H^{36}O^8$, qu'on transforme par l'acide iodhydrique en acide iodostéarique, lequel donne par réduction, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, de l'acide stéarique ordinaire.

Guthzeit a obtenu l'acide cétylacétique en décomposant l'éther cétylacétique par une dissolution alcoolique de potasse très concentrée; l'acide cétylmalonique se dédouble par la chaleur en acide carbonique et en acide cétylacétique (Guthzeit, Krafft).

PRÉPARATION.

L'acide stéarique du commerce est toujours impur et d'une purification difficile.

Chevreul, le premier, a recommandé de faire avec le suif un savon potassique, qu'on décompose par l'eau, afin de précipiter des bisels peu solubles; on reprend par l'alcool, qui dissout plus facilement le margarate; on décompose le stéarate par un acide.

Ce procédé, dont on n'indique ici que le principe, est très long. Il est plus avantageux d'opérer par la méthode des précipitations fractionnées, recommandée par Heintz. A cet effet, on saponifie le suif par un alcali, on décompose le savon par l'acide chlorhydrique et l'on précipite la solution bouillante, en partie seulement, par une solution concentrée d'acétate de baryum. La liqueur alcoolique laisse déposer du stéarate barytique, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique étendu; on fait cristalliser l'acide dans l'alcool et l'on réitère sur ce produit les précipitations partielles, jusqu'à ce que le point de fusion soit constant.

Pébal saponifie du suif de mouton par la potasse, décompose le savon par l'acide sulfurique faible, et fait cristalliser les acides gras dans l'alcool à 82 degrés. On exprime fortement la masse pour séparer les acides plus fusibles, on dissout le résidu dans l'alcool à 83 degrés et l'on ajoute au soluté une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, en quantité insuffisante pour précipiter le tout. On jette les précipités sur des filtres chauffés, on les exprime et on les décompose par l'acide sulfurique faible. On répète au besoin cette opération et l'on fait cristalliser dans l'alcool. L'acide est pur lorsqu'il fond à 69°,2.

Bouis et Pimentel ont retiré des graisses du brindonier de la stéarine pure donnant directement par la saponification un acide fusible à 70 degrés.

Suivant Oudemans, le beurre de Shea est très avantageux, car la tristéarine n'est accompagnée que d'une petite quantité de trioléine.

PROPRIÉTÉS.

L'acide stéarique cristallise en aiguilles brillantes, incolores, inodores, grasses au toucher. Suivant Chevreul, il fond à 75 degrés et se solidifie à 70 degrés; d'après Heintz, il fond à 69°,1; à 69°,2, d'après Pébal. Il bout à 359-383 degrés (Comelley et Williams) sous la pression atmosphérique; à 291 degrés sous une pression de 100 millimètres (Krafft), et à 232 degrés sous celle de 100 millimètres.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant; ce dernier l'abandonne par le refroidissement en lamelles nacrées; il est également très soluble dans l'éther pur. De tous les acides qui entrent dans la composition des graisses, c'est le moins soluble dans les divers véhicules.

Suivant Chevreul, il se dissout dans 40 parties d'alcool froid à 74 degrés;

1 partie de benzine, à 23 degrés, en prend 0,22, et 1 partie de sulfure de carbure 0,3 seulement (Vogel).

Suivant H. Kopp, il éprouve une augmentation de volume de 11 pour 100, au moment de la fusion. Le volume étant 1 à zéro, devient 1,0169 à 20 degrés; 1,0278 à 40 degrés; 1,0539 à 60 degrés; 1,0793 à 70 degrés et 1,198 à l'état fluide.

L'acide stéarique fondu a pour densité 0,854. Sa densité à 4 degrés est égale à 1,01 (Saussure); elle est sensiblement la même que l'eau entre 9 et 10 degrés.

Dans le vide, l'acide stéarique distille sans altération.

Chauffé à l'air libre, il fond, distille ensuite, mais en se décomposant partiellement, si l'on opère sur des quantités notables. On obtient d'abord des produits blancs, dont le point de fusion diminue graduellement, et il reste un résidu goudronneux. Si l'opération est lente, il se dégage des gaz et des matières non acides, parmi lesquelles Bussy a signalé une substance nacrée, fusible à 77 degrés, le *margarone*.

D'après Heintz, l'acide stéarique fournit à la distillation, outre l'acide qui passe inaltéré, de l'acide carbonique, de l'eau, du *stéarone*, des acides gras à équivalents moins élevés, des carbures d'hydrogène et des acétones moins carburés que le stéarone.

Le chlore et le brome attaquent l'acide stéarique et donnent des produits de substitution, qui seront indiqués plus loin.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide gras, à une douce chaleur, sans coloration; une affusion d'eau le précipite en flocons blancs. A chaud, la solution dégage de l'acide sulfureux, et il y a formation d'un acide fusible à 44 degrés, ayant les propriétés de l'acide élaïdique.

Bouilli avec de l'acide nitrique concentré, l'acide stéarique donne deux séries d'acides : les uns à 8 équivalents d'oxygène, homologues de l'acide oxalique, comme les acides subérique, adipique, succinique ; les autres, homologues de l'acide formique, comme les acides caprique, œnanthylique, caproïque, etc.

En présence de l'oxygène et du noir de platine chauffé à 200 degrés, il se convertit entièrement en acide carbonique et en eau (Millon et Reiset). Il en est de même avec le permanganate de potassium (Cloëz et Guignet).

L'anhydride phosphorique réagit sur l'acide stéarique fondu en le déshydratant. En traitant le produit de la réaction par l'eau bouillante, on obtient une masse gélatineuse, qui vient se rassembler à la surface de l'eau et qu'on débarrasse de l'acide stéarique qu'elle contient par un traitement à la potasse. Il reste une huile épaisse, qui se solidifie en une masse cassante, plus ou moins colorée, à peine cristalline, fusible à 54-60 degrés. Elle est très soluble dans l'éther, difficilement attaquable par la potasse, même à l'ébullition.

A une douce chaleur, le perchlorure de phosphore agit vivement sur l'acide stéarique; la température s'élève peu à peu jusqu'à 150 degrés, la masse d'abord limpide, brunit tout à coup et finit par devenir noire, sans perdre sa fluidité. En chauffant, il passe de l'acide chlorhydrique, une petite quantité d'eau, des carbures d'hydrogène, de l'acide stéarique et un autre produit solide beaucoup moins soluble dans l'éther (Chiozza).

Lorsqu'on opère au bain-marie sur 1 molécule de perchlorure et 1 molécule d'acide et qu'on chasse l'oxychlorure par distillation dans le vide, on obtient comme résidu le *chlorure de stéaryle*,

$$C^{36}H^{35}ClO^2,$$

corps fusible à 13 degrés et bouillant à 215 degrés sous la pression de 15 millimètres, mais en se décomposant déjà d'une façon notable (Bürger et Krafft).

En transformant l'acide en amide par l'action successive du perchlorure de phosphore et de l'ammoniaque aqueuse, Krafft et Stauffer ont préparé le *stéaronitrile*,

$$C^{36}H^{35}Az,$$

corps fusible à 41 degrés, bouillant à 174°,5, sous la pression de 100 millimètres, ayant pour densité 0,8078 au point de fusion.

Lorsqu'on distille l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive, il passe des carbures d'hydrogène liquides et un corps gras, le *stéarone* (stéarone, margarone de Bussy), fusible à 86 degrés, cristallisant dans l'éther en paillettes incolores et nacrées.

L'acide stéarique donne des composés éthérés avec les alcools de la série grasse, la mannite, la quercite, la pinite, les sucres, la glycérine, l'orcine, la cholestérine, etc.; chauffé pendant trente-six heures avec l'acide pyrogallique, il engendre un composé cristallin (Rosing).

STÉARATES.

Il existe des stéarates alcalins et des stéarates acides; les premiers se dissolvent sans altération notable dans 15 à 20 parties d'eau chaude, mais une plus grande quantité d'eau les décompose, avec précipitation d'un sel acide, tandis que la solution devient alcaline.

Les stéarates alcalins sont solubles dans l'alcool, surtout à chaud. L'éther, qui ne les dissout pas, enlève de l'acide aux bistéarates qui se trouvent ramenés à l'état de sels neutres; enfin, ils sont fort peu solubles dans l'eau chargée de sels, propriété qui est mise à profit dans la préparation du savon. Ils sont décomposés par les sels des autres oxydes métalliques; il se forme, dans ce cas, par double décomposition, des stéarates insolubles. Ils sont décomposés par les acides minéraux étendus, avec séparation d'acide stéarique.

Les stéarates, en général, sont assez fusibles; ils se décomposent à une température plus élevée, avec production de carbures d'hydrogène, de corps neutres, et il reste comme résidu un résidu charbonneux, contenant la base à l'état libre, réduite ou carbonatée.

Le *stéarate neutre d'ammonium* s'obtient en abandonnant l'acide dans une atmosphère de gaz ammoniac, jusqu'à saturation complète.

Il est blanc, alcalin, sublimable dans une atmosphère ammoniacale; pendant

la sublimation, il perd une partie de son ammoniaque, qu'il reprend par le refroidissement.

Le *sel acide* prend naissance lorsqu'on dessèche le sel neutre à l'air. On l'obtient en paillettes nacrées en versant la solution ammoniacale du sel neutre dans une grande quantité d'eau bouillante ; le sel se dépose par le refroidissement.

Le *stéarate neutre de potassium*,

$$C^{36}H^{35}KO^4,$$

s'obtient en faisant digérer l'acide avec son poids de potasse caustique dissoute dans 20 parties d'eau ; par le refroidissement, il se dépose en grains cristallins, qu'on exprime et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il est en paillettes brillantes, grasses au toucher, douées d'une saveur alcaline. Additionné de 40 parties d'eau froide, il se prend peu à peu en une masse visqueuse, qu'une nouvelle affusion d'eau transforme en paillettes cristallisées de bistéarate. La même décomposition a lieu également par l'addition de beaucoup d'eau à un soluté alcoolique.

Il se dissout dans 6,75 parties d'alcool absolu ; à 66 degrés, il exige pour se dissoudre 10 parties d'alcool à 0,821 ; à 55 degrés, la dissolution commence à se troubler, et à 38 degrés elle se prend en masse. 100 parties d'alcool froid ne prennent que 0,432 de sel, et 100 parties d'éther bouillant n'en dissolvent guère que 0,15.

Le *sel acide*,

$$C^{36}H^{35}KO^4 + C^{36}H^{36}O^4,$$

se prépare en décomposant le sel neutre à l'ébullition par un excès d'eau. On exprime le précipité, on le sèche et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Il est en écailles inodores, douées d'un éclat argentin, douces au toucher. Il ne fond pas encore dans l'eau bouillante, et l'eau froide est sans action sur lui ; mais, lorsqu'on le fait bouillir dans mille fois son poids d'eau, on obtient un liquide laiteux, contenant en dissolution du sel neutre et en suspension un sel encore plus acide ; vers 75 degrés, le liquide s'éclaircit, et se trouble de nouveau à 67 degrés ; en filtrant bouillant, le sel plus acide reste sur le filtre.

100 parties d'alcool absolu ne dissolvent, à 24 degrés, que par 0,36 de bistéarate et jusqu'à 27 parties à l'ébullition.

Lorsqu'on le dissout dans l'alcool aqueux et bouillant, et qu'on ajoute goutte à goutte de la teinture de tournesol, celle-ci finit par passer au rouge ; en ajoutant alors une grande quantité d'eau, elle reprend sa teinte bleue, par suite de la précipitation d'un stéarate suracide.

Il paraît donc se produire un *quadristéarate* lorsqu'on épuise par l'eau bouillante le bistéarate. Ce corps, qui se gonfle beaucoup dans l'eau froide, fond dans l'eau bouillante et se solidifie par le refroidissement. Dissous dans l'alcool bouillant, il se dédouble en bistéarate qui se dépose, et en acide stéarique qui reste en solution.

Le *stéarate neutre de sodium*,

$$C^{36}H^{35}NaO^{4},$$

se prépare en versant dans une dissolution alcoolique d'acide stéarique une solution aqueuse, bouillante et concentrée, de carbonate sodique, tant qu'il y a effervescence; on évapore à siccité, on pulvérise le résidu et on le traite par l'alcool bouillant; on ajoute à la liqueur filtrée, pendant qu'elle est encore chaude, environ le huitième de son volume d'eau bouillante. Par le refroidissement, le sel se dépose sous forme d'une masse gélatineuse, qui finit par devenir cristalline.

Il est soluble dans 20 parties d'alcool bouillant à 0,821, et dans 500 parties du même alcool à la température de 10 degrés. Dissous dans 10 parties d'eau bouillante, la liqueur devient visqueuse, presque diaphane, à 90 degrés; elle se prend vers 62 degrés en une masse épaisse; en l'additionnant de beaucoup d'eau, il se sépare du bistéarate.

Le *sel acide* s'obtient sous forme d'un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, lorsqu'on fait dissoudre du sel neutre dans 2 ou 3 litres d'eau bouillante. Le soluté alcoolique rougit le tournesol, mais la teinte vire au bleu par une addition d'eau.

Le *stéarate de baryum*,

$$C^{36}H^{35}BaO^{4},$$

prend naissance lorsqu'on précipite à chaud par le chlorure de baryum une solution alcoolique de stéarate neutre de sodium. Il se dépose à l'état cristallin, lorsqu'on ajoute à cette dernière une solution étendue et chaude d'acétate de baryum.

Poudre blanche, cristalline, formée de paillettes microscopiques, possédant à l'état sec un éclat nacré. A chaud, il se décompose avant d'entrer en fusion.

Le *stéarate de strontium* est un sel anhydre, qui ressemble au précédent. Il s'obtient également par double décomposition.

Le *stéarate de calcium* se prépare en mélangeant un sel de chaux dissous avec une solution alcoolique de stéarate de potassium ou de sodium. Il est pulvérulent, à peine soluble dans l'eau.

Le *stéarate de magnésium* cristallise dans l'alcool en lamelles microscopiques, ténues, fort légères, à peine solubles dans l'alcool froid, fondant par la chaleur avant de se décomposer. On le prépare en précipitant le stéarate de soude par le sulfate de magnésie.

Le *stéarate de cuivre*, qu'on obtient par double décomposition, est une poudre amorphe, volumineuse, d'un bleu clair verdâtre. Il fond à une température élevée, mais en s'altérant.

Le *stéarate neutre de plomb*,

$$C^{36}H^{35}PbO^{4},$$

se précipite lorsqu'on ajoute à un soluté alcoolique de stéarate de sodium une dissolution d'acétate de plomb, additionnée d'un peu d'acide acétique; cette der-

nière précaution est nécessaire pour éviter la formation d'un sous-sel. Le précipité, qui est volumineux, devient très lourd par la dessiccation. A l'état sec, il n'est pas mouillé par l'eau, à moins qu'on ne le délaye au préalable dans l'alcool. Il fond vers 125 degrés en une masse transparente, visqueuse.

Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants, très soluble dans l'essence de térébenthine, qui l'abandonne par refroidissement à l'état gélatineux.

Le *sel acide*,

$$C^{36}H^{35}PbO^{4} + C^{36}H^{36}O^{4},$$

a été préparé par Chevreul en faisant fondre 100 parties d'acide stéarique avec 21 parties de litharge pulvérisée. La combinaison est incolore, opaline et transparente, tant qu'elle est liquide; à l'état solide, elle est d'un gris clair, à cassure radiée.

Il fond à 95-100 degrés. Il se dissout dans 60 parties d'alcool bouillant à 0,823; mais la dissolution a une réaction acide, et il reste du sel neutre non dissous. L'éther enlève au bistéarate une partie de son acide stéarique. Il est très soluble à chaud dans l'essence de térébenthine, la solution concentrée devenant gélatineuse par le refroidissement.

Le *stéarate mercureux* se prépare en précipitant une solution alcoolique de stéarate de potassium par le nitrate mercureux.

Poudre blanche, grenue, fusible, qui devient grise par la dessiccation; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans l'éther.

Le *sel mercurique*, qu'on obtient avec l'azotate mercurique, est une poudre blanche qui se ramollit entre les doigts.

Le *stéarate d'argent* se précipite sous forme de poudre volumineuse lorsqu'on traite par le nitrate d'argent une solution de stéarate alcalin.

L'*éther méthylique*,

$$C^{2}H^{2}(C^{36}H^{36}O^{4}),$$

fond à 38 degrés (Hanhart).

L'*éther éthylique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{36}H^{36}O^{4}),$$

est un corps cristallin, fusible à 33°,7 (Heintz), à 32°,9 (Pébal).

L'*éther isoamylique*,

$$C^{10}H^{10}(C^{36}H^{36}O^{4}),$$

fond à 25°,5 (Duffy).

L'*éther cétylique* ,

$$C^{32}H^{32}(C^{36}H^{36}O^{4}),$$

cristallise en grosses lamelles, fusibles à 55-60 degrés (Berthelot).

L'*éther éthyldistéarique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{36}H^{36}O^{4})^{2},$$

cristallise en lamelles fusibles à 76 degrés (Wurtz).

ANHYDRIDE STÉARIQUE.

Équiv........ $C^{76}H^{70}O^{6} = C^{36}H^{34}O^{2}(C^{36}H^{36}O^{4})$.
Atom........ $C^{36}H^{70}O^{3} = (C^{18}H^{35}O)^{2}O$.

On l'obtient au moyen du procédé général de préparation des acides anhydres monoatomiques. Il ne paraît pas avoir été isolé à l'état de pureté, car il est difficile d'enlever l'acide stéarique régénéré.

Le *stéarate benzoïque*,

$$C^{50}H^{40}O^{6} = C^{36}H^{34}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4}),$$

s'obtient en chauffant à 100 degrés le stéarate de potassium avec le chlorure de benzoyle, on reprend par l'éther le produit de la réaction :

$$C^{36}H^{35}KO^{4} = C^{14}H^{5}ClO^{2} = KCl + C^{14}H^{4}O^{2}(C^{36}H^{36}O^{4}).$$

Il cristallise en lamelles brillantes, fusibles vers 100 degrés (Chiozza).

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE STÉARIQUE.

Les produits de substitution de l'acide stéarique sont encore incomplètement connus. Les composés chlorés, par exemple, étudiés autrefois par Hardwick, sont des corps mal définis.

Acide chlorostéarique.

Équiv........ $C^{36}H^{35}ClO^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{35}ClO^{2}$.

Préparé par Hardwick en traitant par le chlore sec l'acide stéarique. Chauffé à 100 degrés, le produit s'épaissit, devient résineux, donne avec la potasse un sel qui ne cristallise pas dans l'alcool ; les sels de baryum et de plomb sont incristallisables, insolubles dans l'eau.

Acide bromostéarique.

Équiv........ $C^{36}H^{35}BrO^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{35}BrO^{2}$.

Lorsqu'on chauffe à 130-140 degrés, en tubes scellés, de l'acide stéarique, du brome et de l'eau, le brome disparaît peu à peu, et il se sépare au-dessus de l'eau un liquide oléagineux, qui se prend en cristaux par le refroidissement.

On reprend la masse lavée à l'eau par l'alcool à 80 degrés, qui enlève de l'acide stéarique non altéré. Il en est toujours ainsi lorsqu'on fait le mélange en proportions équimoléculaires, en raison de la production simultanée d'une certaine quantité d'acide dibromé.

Pour séparer les deux acides bromés, on traite leur solution alcoolique étendue d'eau par le carbonate sodique en excès : le sel monobromé se dépose le premier, tandis que le dibromé reste en solution et ne se dépose que lorsque la concentration est suffisante.

L'acide monobromostéarique, séparé de son sel de soude par l'acide sulfurique, est sous forme d'une masse amorphe, jaune, butyreuse, fusible à 41 degrés; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité, à 20 degrés, est égale à 1,0653.

Ses sels alcalins ont une grande tendance à cristalliser, ce qui les distingue des stéarates correspondants (Oudemans).

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le bromostéarate d'argent, il se sépare du bromure d'argent, et, au lieu d'obtenir de l'acide oxystéarique, on obtient seulement un isomère des acides oléique et élaïdique :

$$C^{36}H^{34}AgBrO^4 = AzBr + C^{36}H^{34}O^4.$$

Acides stéariques dibromés.

Équiv........ $C^{36}H^{34}Br^2O^4$.
Atom........ $C^{18}H^{34}Br^2O^2$.

On connaît deux isomères qui s'obtiennent au moyen du brome et des acides oléique et élaïdique.

1° L'acide obtenu avec l'acide oléique est une huile jaune, lourde, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle commence à se colorer en brun vers 100 degrés et se décompose vers 200 degrés. La potasse alcoolique le dédouble déjà à froid en acide bromhydrique et en *acide bromooléique*, $C^{36}H^{33}BrO^4$, dernier corps qu'un excès de potasse alcoolique transforme à 100 degrés en *acide stéarolique :*

$$C^{36}H^{33}BrO^4 + KHO^2 = KBr + H^2O^2 + C^{36}H^{32}O^4.$$

Bouilli avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il se transforme en acide dioxyoléique, $C^{36}H^{34}O^6$, et en acide dioxystéarique, $C^{36}H^{36}O^8$ (Overbeck).

2° L'isomère du précédent se prépare au moyen du brome et de l'acide élaïdique.

Masse blanche, cristalline, fusible à 27 degrés, soluble dans l'alcool et dans l'éther, reproduisant son générateur par l'amalgame de sodium. A une température élevée, la potasse alcoolique se transforme en acide stéarolique.

Le sel de baryum est sous forme d'une masse amorphe, gommeuse, soluble dans l'éther; la solution éthérée est précipitée par l'alcool (Burg, Overbeck).

Acide tribromostéarique.

Équiv........ $C^{36}H^{33}Br^{3}O^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{33}Br^{3}O^{2}$.

Liquide butyreux préparé par Overbeck en combinant le brome à l'acide bromooléique :

$$C^{36}H^{33}BrO^{4} + Br^{2} = C^{36}H^{33}Br^{3}O^{4}.$$

Acide tétrabromostéarique.

Équiv........ $C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{32}Br^{4}O^{2}$.

Obtenu par Overbeck en faisant réagir directement le brome sur l'acide stéarolique :

$$C^{36}H^{32}O^{4} + 2Br^{2} = C^{36}H^{32}Br^{4}O^{4}.$$

Il cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 70 degrés.

Acide iodostéarique.

Équiv........ $C^{36}H^{35}IO^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{35}IO^{2}$.

Il a été préparé par Saytzeff en chauffant à 120-130 degrés, en tubes scellés, l'acide dioxystéarique avec l'acide iodhydrique :

$$C^{36}H^{36}O^{8} + 3IH = C^{36}H^{35}IO^{4} + 2H^{2}O^{2} + I^{2}.$$

C'est un liquide huileux, épais, incristallisable, soluble dans l'éther. Traité par le zinc et par l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide stéarique ordinaire. Trituré avec de l'oxyde d'argent, en présence de l'éther, il donne l'*acide oxystéarique*, $C^{36}H^{36}O^{6}$.

II. — ACIDE NEUROSTÉARIQUE.

Équiv........ $C^{36}H^{36}O^{4}$.
Atom........ $C^{18}H^{36}O^{2}$.

Tudichum a donné le nom de *phrénosine* à la masse blanche qui se dépose dans les extraits alcooliques du cerveau faits à chaud. Cette masse est formée de trois principes, suivant l'auteur anglais : la phrénosine, la kérasine et

l'acide cérébreux, qu'on parvient à isoler par un procédé long et compliqué (1).

Toujours suivant Tudichum, la phrénosine, qui se présente sous l'aspect de petites rosaces blanches, insipides et inodores, est dédoublée à 130 degrés par l'acide sulfurique étendu en glucose (*cérébrose*), acide neurostéarique et *sphyngosine :*

$$C^{82}H^{79}AzO^{16} + 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{34}H^{35}AzO^4 + C^{36}H^{36}O^4.$$

En agissant à 120 degrés sur la phrénosine, l'hydrate de baryum dédouble le glucoside en acide neurostéarique et un nouveau corps cristallin, doué de propriétés basiques, la *psychosine :*

$$C^{82}H^{79}AzO^{16} + H^2O^2 = C^{36}O^4 + C^{46}H^{45}AzO^{14}.$$

Tous ces résultats méritent confirmation.

III. — ACIDE DIOCTYLACÉTIQUE.

Équiv........ $C^{36}H^{36}O^4$.
Atom......... $C^{18}H^{36}O^2 = CH(C^8H^{17})^2.CO^2H$.

SYN. — *Acide isostéarique.*

Il dérive du dioctylacétoacétate d'éthyle, corps qui se prépare aisément suivant Gutzeit, en faisant réagir l'iodure d'octyle sur l'octylacét-o-acétate d'éthyle, en présence de l'éthylate de sodium. Cet éther, qui a pour formule $C^{44}H^{42}O^6$, est saponifié par la potasse alcoolique, en produisant, d'une part, l'*acétone dioctylé*, $C^{38}H^{38}O^2$, liquide distillant à 325-350 degrés ; d'autre part, de l'*acide dioctylacétique*, $C^{36}H^{36}O^4$, ou acide isostéarique, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool :

$$C^{44}H^{42}O^6 + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 + C^{36}H^{36}O^4.$$

Bischoff et Conrard ont obtenu le même corps en chauffant l'*acide dioctylmalonique*, $C^{38}H^{36}O^8$:

$$C^{38}H^{36}O^8 - C^2O^4 = C^2O^4 + C^{36}H^{36}O^4.$$

Il cristallise dans l'alcool en agrégations mamelonnées ou en lamelles incolores, transparentes, fusibles à 38°,5 (Gutzeit), à 39 degrés (C. et B.). Il distille sans décomposition à 270-275 degrés (G.).

(1) J'ai démontré que le mélange de Tudichum est formé de cérébrine et de lécithines (Bourgoin).

Les sels alcalins constituent de véritables savons.

Le *sel de baryum*,

$$C^{36}H^{35}BaO^{4},$$

est un précipité d'abord floconneux, puis cristallin, soluble dans l'alcool bouillant. Ce véhicule l'abandonne par le refroidissement en aiguilles feutrées d'un blanc de neige, hygroscopiques.

Le *sel d'argent*,

$$C^{36}H^{35}AgO^{4},$$

est un précipité volumineux, blanc, s'agglomérant par la chaleur.

L'*éther isostéarique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{36}H^{36}O^{4}),$$

obtenu en traitant la solution alcoolique par le gaz chlorhydrique, est un liquide huileux, incolore, distillant à 275-280 degrés, sous la pression de 100 millimètres. Il ne se solidifie pas au-dessous de zéro, tandis que l'éther stéarique ordinaire fond à 33 degrés (G.).

BIBLIOGRAPHIE.

ARPPE. — Oxydation des corps gras. *Soc. chim.*, V, 54.

BISCHOFF et CONRAD. — Acide dioctylmalonique. *Soc. chim.*, XXXV, 240.

BOCK. — Extraction de l'acide stéarique. *Soc. chim.*, XXII, 46.

BROMEIS. — Action de l'acide azotique sur l'acide stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXV, 86; XXXVII, 303.

BUFF. — Point de fusion de l'acide stéarique. *Soc. chim.*, IV, 65.

BURGER et KRAFFT. — Chlorure de stéaryle. *Soc. chim.*, XLIV, 523.

BURQ. — Dérivés bromés de l'acide oléique. *Soc. chim.*, III, 191.

BUSSY. — Stéarine. *Journ. pharm. et chim.*, XIX, 635, 643.

CARETTE. — Oxydation des corps gras. *Soc. chim.*, XLVI, 65.

CHEVREUL. — Recherches sur les corps gras. *Ann. chim. et phys.*, LXXXVIII, 225; II, 354 [2]; XXIII, 19 [2].

CHIOZZA. — Action de $PhCl^5$ sur l'acide stéarique. *Traité chim.* de Gerhardt, II, 851.
— Anhydride stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 104.

CLOEZ et GUIGNET. — Action du permanganate de potassium sur l'acide stéarique. *Comptes rendus*, XLVI, 1110.

COURTONNE. — Points de solidification de mélanges d'acide stéarique et de naphthaline. *Soc. chim.*, XXXIX, 523.

CROWDER. — Acide stéarique. *Philos. Magaz.* [4], IV, 21. — Action des haloïdes. *Chem. Soc. quart. Journ.* (1849).

ERDMANN. — Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'acide stéarique. *Journ. für prak. Chem.*, XXV. 500.

FRANCIS. — Acide stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLII, 256.

GOTTLIEB. — Acide stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LVII, 34.

GRAGER. — Oxydation des acides gras du suif par le permanganate de potassium. XLVI, 66.

GUTZEIT. — Acide dioctylacétique. *Soc. chim.*, XXV, 64; XXXVI, 661.

HARDWICHT. — Acides stéariques chlorés. *Chem. Soc. quart. Journ.*, II, 232, 252.

HEINTZ. — Acide stéarique. *Ann. Poggend.*, LXXXVII, 553.

KRAFFT et STAUFFER. — Stéaronitrile. *Soc. chim.*, XXXVIII, 399.

LAURENT et GERHARDT. — Acide stéarique. *Comptes rendus des travaux de chimie*, 337 (1849).

MILLON et REISET. — Phénomènes chimiques dus au contact. *Ann. chim. et phys.*, VIII, 285 (1843).

OUDEMANS. — Produits de substitution bromés de l'acide stéarique. *Jonrn. für prak. Chem.*, LXXXIX, 195; *Soc. chim.*, V, 569 (1863).
OVERBECK. — Acide stéarique de la cire d'abeilles. *Journ. pharm. et chim.*, XVI, 39.
— Dérivés bromés. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXL, 43, et *Soc. chim.*, VII, 351.
PÉBAL. — Composition de l'acide stéarique. *Journ. pharm. et chim.*, XXVII, 157.
RÖMER et SCHMIDT. — Acide stéarique de la coque du Levant. *Soc. chim.*, XXXIX, 675.
ROSSING. — Action de l'acide pyrogallique. *Comptes rendus*, XIV, 1149.
SAYTZEFF. — Transformation de l'acide oléique en acide stéarique. *Soc. chim.*, XLV, 255.
— Acide iodostéarique. *Soc. chim.*, XLVI, 675.
STENHOUSE. — Acide stéarique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVI, 57.
TUDICHUM. — Sur l'acide neurostéarique. *Journ. prak. Chem.* [2], XXV, 19.

X

ACIDES $C^{38}H^{38}O^4$.

ACIDE OCTODÉCYLCARBONIQUE.

Équiv........ $C^{38}H^{38}O^4$.
Atom........ $C^{19}H^{38}O^2 = C^{18}H^{37}.CO^2H$.

SYN. — *Acide nonodécylique normal.*

Il a été préparé au moyen de l'iodure d'octodécyle (voy. *Acide arachique*). On chauffe ce corps à 120 degrés avec du cyanure de mercure :

$$C^{36}H^{37}I + C^2AzHg = HgI + C^{38}H^{37}Az.$$

On reprend par l'éther, on évapore et l'on saponifie le résidu par la potasse alcoolique. On précipite le produit de la saponification par le chlorure de baryum, et l'on décompose le sel barytique par l'acide chlorhydrique.

L'acide nonodécylique, ainsi obtenu, cristallise en lamelles argentines, fusibles à 66°,5, distillables sans altération à 297-298 degrés, sous une pression de 100 millimètres.

Les *sels de calcium et de baryum* se déposent sous forme de cristaux microscopiques.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{38}H^{37}CuO^4,$$

est en cristaux d'un bleu verdâtre.

Le *sel d'argent*,

$$C^{38}H^{37}CuO^4,$$

se précipite par décomposition à l'état d'une poudre amorphe, qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool bouillant (1).

(1) Schweizer, *Arch. der Pharmacie*, t. XXII, p. 753 [3]. — *Soc. chim.*, t. XLIV, p. 228.

XI

ACIDES $C^{40}H^{40}O^4$.

ACIDE ARACHIQUE.

Équiv........ $C^{40}H^{40}O^4$.
Atom........ $C^{20}H^{40}O^2$.

SYN. — *Acide arachidique.* — *Acide nonodécylcarbonique.*

L'acide arachique a été découvert par Gössmann dans l'huile d'arachide, produite par les semences de l'*Arachis hypogœa*, où il existe à l'état d'*arachine*, c'est-à-dire combiné à la glycérine. Il a été retrouvé en petite quantité dans le beurre et décrit par Heintz sous le nom d'*acide butique*.

D'après Oudemans, la matière grasse des fruits du *Nephelium lappaceum* est formée d'arachine, unie à une petite quantité d'oléine. Suivant Fitz, il prend naissance lorsqu'on attaque par la potasse fondante l'*acide érucique*, retiré de l'huile contenue dans les pépins de raisin :

$$C^{44}H^{42}O^4 + 2KHO^2 = C^{40}H^{40}O^4 + C^4H^4O^4 + H^2.$$

Pour l'extraire de l'huile d'arachide, on saponifie cette dernière à l'ébullition avec une lessive de soude concentrée ; on décompose le savon par l'acide chlorhydrique, et l'on fait digérer le précipité avec l'alcool froid, pour enlever les acides gras volatils. Le résidu fortement exprimé est dissous dans de l'alcool bouillant, additionné d'acide acétique, en quantité telle que l'acétate de plomb ne produise à chaud aucun précipité. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on transforme en éther arachique au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique ; on le saponifie par la soude, et l'on soumet l'acide à des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésium : l'acide arachique se trouve dans les premiers précipités.

Schweitzer a préparé l'acide arachique à l'état de pureté de la manière suivante :

On saponifie l'huile d'arachide par la potasse et l'on décompose par l'acide chlorhydrique les sels potassiques. Le mélange des divers acides gras étant lavé à l'eau, exprimé ensuite à la presse, on le dissout dans l'alcool, et l'on fait passer dans le soluté un courant de gaz chlorhydrique : les éthers se séparent à la surface du liquide sous forme d'une couche huileuse, qu'on lave et qu'on fractionne dans le vide. Il passe d'abord du palmitate d'éthyle; puis, vers 295-298 degrés, sous une pression de 100 millimètres, de l'*arachate d'éthyle*, qui se concrète en cristaux fusibles à 49°,5. En dissolvant les acides gras dans l'esprit de bois, on obtient l'*arachate de méthyle*, corps fusible à

53 degrés, bouillant à 284-286 degrés, à une pression de 100 millimètres. Cet éther doit être employé de préférence, car l'éther éthylique se décompose partiellement à la distillation, en donnant de l'éthylène et de l'acide carbonique.

En saponifiant l'un ou l'autre de ces éthers par l'acide sulfurique, on obtient l'acide arachique en cristaux qui fondent à 75°,5.

L'*acide nonodécylcarbonique*, obtenu en partant de l'acide stéarique, est identique avec l'acide arachique. Pour effectuer cette synthèse, on prépare d'abord l'aldéhyde stéarique en distillant un mélange de stéarate et de formiate de baryum :

$$C^{36}H^{35}BaO^4 + C^2HBaO^4 = C^2Ba^2O^6 + C^{36}H^{36}O^2.$$

Chauffé pendant plusieurs jours avec l'acide acétique glacial et de la poudre de zinc, il se transforme en *acétate d'octodécyle*, fusible à 31 degrés, bouillant à 218-220 degrés, sous une pression de 15 millimètres; cet éther, saponifié par la potasse, donne l'alcool octodécylique, $C^{36}H^{38}O^2$, fusible à 58 degrés, distillable dans le vide sans altération. On le transforme, au moyen de l'iode et du phosphore, en *iodure octodécylique*, qui cristallise en petites lamelles fusibles à 42-43 degrés, solubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole. Chauffé avec du sodium, de l'alcool et de l'acétoacétate d'éthyle, cet éther iodhydrique fournit l'éther octodécylacéthylacétique, qu'on saponifie immédiatement par la potasse. Il ne reste plus qu'à précipiter par le chlorure de baryum et à décomposer le sel de baryum par l'acide chlorhydrique. Ainsi préparé, l'acide nonodécylcarbonique est identique avec l'acide arachique retiré de l'huile d'arachide (Schweizer).

L'acide arachique cristallise en très petites paillettes brillantes, fondant à 75 degrés (Gosmann), à 73 degrés (Fitz), à 77 degrés (Tassinari).

Après fusion, il se solidifie à 73°,5 (G.) en une masse radiée, qui prend à la longue l'aspect de la porcelaine. Il est peu soluble à froid dans l'alcool ordinaire, très soluble dans l'alcool absolu bouillant, ainsi que dans l'éther.

Traité par le perchlorure de phosphore, il se transforme en *chlorure d'arachyle.*

$$C^{40}H^{39}ClO^2,$$

corps qui cristallise dans l'éther et dans le chloroforme en écailles soyeuses, fusibles à 66-67 degrés. Il est instable, et peut servir, pour cette raison, à la préparation de plusieurs dérivés arachiques (T.).

L'*anhydride acétoarachique*,

$$C^4H^2O^2(C^{40}H^{40}O^4),$$

résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'arachate de potassium. Il cristallise en écailles incolores, fusibles à 60 degrés, décomposables par l'alcool et l'éther.

L'*anhydride valéroarachique* se prépare comme le précédent. Il fond à 68 degrés (T.).

Acide nitroarachique.

Équiv........ $C^{40}H^{39}(AzO^{4})O^{4}$.
Atom........ $C^{20}H^{39}(AzO^{2})O^{2}$.

On traite à basse température, par l'acide sulfurique, un mélange intime de nitre et d'acide arachique. Après vingt-quatre heures de contact, on chauffe légèrement, et l'on verse le tout dans de l'eau froide : l'acide nitré se précipite.

Il fond à 70 degrés; il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther. Le chlorure stanneux le transforme en *acide amidoarachique :*

$$C^{40}H^{39}(AzH^{2})O^{4},$$

corps fusible à 59 degrés, assez soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther (T.).

ARACHATES.

L'*arachate d'ammonium* se dépose en petites aiguilles lorsqu'on sature par l'ammoniaque une dissolution alcoolique et moyennement concentrée d'acide arachique. Par la dessiccation, les cristaux se transforment en une poudre blanche et légère.

Le *sel de potassium*,

$$C^{40}H^{39}KO^{4},$$

se prépare en faisant bouillir pendant longtemps l'acide avec une lessive concentrée de potasse; on évapore et l'on expose à l'air le résidu pour carbonater l'excès d'alcali; on reprend par l'alcool à 95 degrés bouillant.

Le soluté alcoolique se prend par le refroidissement en une gelée transparente, que la dessiccation transforme en une poudre légère, cristalline.

Il est soluble sans altération appréciable dans 20 à 25 fois son poids d'eau bouillante ; une plus grande quantité d'eau laisse déposer un *sel acide*, en paillettes brillantes.

Le *sel de sodium* ressemble au précédent.

Le *sel de baryum*,

$$C^{40}H^{39}BaO^{4},$$

est une poudre cristalline, légère, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant.

Le *sel de strontium*, qui ressemble au précédent, est plus soluble dans l'alcool bouillant.

Le *sel de calcium* est une poudre blanche, très légère.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{40}H^{39}MgO^{4},$$

se prépare en mélangeant une dissolution alcoolique d'un sel alcalin avec un excès d'une solution alcoolique d'acétate de magnésium, saturée à froid ; on porte à l'ébullition pour redissoudre le précipité; le sel se sépare alors à la surface du liquide sous forme de prismes groupés en étoiles, qui tapissent tout l'intérieur du vase. Des lavages à l'eau le transforment en *sous-sel.*

Le *sel de cuivre,*

$$C^{40}H^{39}CuO^{4},$$

est un précipité bleu verdâtre, finissant par prendre une structure cristalline. On le prépare au moyen d'une solution alcoolique d'arachate d'ammonium et d'une solution alcoolique d'acétate de cuivre. Il se dépose dans l'alcool bouillant sous forme de cristaux aiguillés.

Le *sel d'argent,*

$$C^{40}H^{39}AgO^{4},$$

est un précipité blanc, qui se dépose dans l'alcool bouillant en prismes assez brillants, inaltérables à la lumière (Scheven et Gössmann).

L'*éther méthylique,*

$$C^{2}H^{2}(C^{40}H^{40}O^{4}),$$

est en écailles cristallisées, nacrées, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 54-54°,5 (Caldwell).

L'*éther éthylique,*

$$C^{4}H^{4}(C^{40}H^{40}O^{4}),$$

est une masse cristalline, fusible à 50 degrés.

L'*éther isoamylique,*

$$C^{10}H^{10}(C^{40}H^{40}O^{4}),$$

est en écailles brillantes, fusibles à 44°,8-45 degrés, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud (C.).

BIBLIOGRAPHIE.

BERTHELOT. — Sur les arachines. *Ann. chim. et phys.*, XLVII, 355.
CALDWELL. — Éthers arachiques. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CI, 97.
FITZ. — Sur l'huile de pépins de raisins. *Soc. chim.*, XVI, 307.
GOLDSCHMIDT. — Acide arachique. *Jahresberichte der Chem.*, 728 (1877).
GÖSSMANN. — Arachine. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIX, 1.
GÖSSMANN et SCHEVEN. — Sur l'acide arachique et ses sels. *Ann. chim. et phys.* [3], XLVII, 382.
HEINTZ. — Acide arachique. *Poggendorff's Ann. der Physik.*, 146.
OUDEMANS. — Matière grasse du Nephelium lappaceum. *Zeitschrift der Chem.*, 728 (1867).
SCHWEIZER. — Sur l'acide nonodécylcarbonique. *Soc. chim.*, XLIV, 227.
TASSINARI. — Acide nitroarachique. *Deuts. chem. Gesellschafft*, XI, 2031.

XII

ACIDES $C^{42}H^{42}O^4$.

ACIDE MÉDULLIQUE.

Équiv....... $C^{42}H^{42}O^4$.
Atom....... $C^{21}H^{42}O^2$.

Suivant Eylerts, on le rencontre dans la moelle de bœuf à l'état de glycéride, avec les acides palmitique et oléique. Il fond à 72°,5.

Le mélange d'acides gras provenant de la saponification de la moelle en renferme environ 10 pour 100. D'après Eylerts, la moelle de bœuf ne contiendrait pas de stéarine (1).

XIII

ACIDES $C^{44}H^{44}O^4$.

ACIDE BÉNIQUE.

Équiv........ $C^{44}H^{44}O^4$.
Atom........ $C^{42}H^{44}O^2$.

Suivant Völcker, l'huile de ben (*Moringa Nux Behen*, Desfos.; *Guilandina moringea*, Linné; *Moringea oleifera*, Lam.) fournit à la saponification 2,5 pour 100 d'acide gras solides. Dissous dans l'alcool ordinaire et bouillant, ce mélange laisse une petite quantité d'un acide gras fusible à 83 degrés.

La partie soluble dans l'alcool, après sept à huit cristallisations, a été séparée en deux parties: l'acide margarique fusible à 60 degrés, et un acide nouveau, fusible à 73-76 degrés, se concrétant vers 72 degrés, l'acide bénique.

Völcker lui donne pour formule $C^{42}H^{42}O^4$; Strecker préfère la formule $C^{44}H^{44}O^4$. Il cristallise en aiguilles incolores.

Le *sel sodique* a été préparé en traitant l'acide par le carbonate de sodium, et dissolvant le savon desséché dans l'alcool absolu. Cette solution alcoolique fournit au bout de quelque temps une bouillie gélatineuse, qui ne se prend en grains cristallins que par l'affusion d'une plus grande quantité d'alcool.

Le *sel de baryum* se précipite lorsqu'on mélange une solution alcoolique du sel précédent avec du chlorure de baryum.

(1) Eylert, *Jahresbericht der Chimie*, p. 325 (1560); *Bulletin de la Soc. chim.*. A. III, p. 187 (1861).

Le *sel de plomb* est un précipité blanc contenant 26 pour 100 d'oxyde de plomb.

L'*éther bénique*, qu'on prépare avec une dissolution acide dans l'alcool absolu et le gaz chlorhydrique, est un produit cristallin, fusible à 48-49 degrés (V.).

Suivant Walter, l'huile des semences de ben (*Moringea aptera*) fournit à la saponification quatre acides gras: les acides *stéarique, margarique, bénique* et *moringique*.

L'acide bénique, qui ne s'obtient qu'en petite quantité, cristallise dans l'alcool en mamelons très volumineux, fusibles à 52-53 degrés. Son analyse conduit à la formule $C^{30}H^{30}O^4$.

L'*acide moringique* est liquide; son analyse répond à la formule $C^{30}H^{28}O^4$.

DÉRIVÉS BROMÉS.

1° *Acide dibromobénique.*

Équiv........ $C^{44}H^{42}Br^2O^4$.
Atom........ $C^{22}H^{42}Br^2O^2$.

Il a été préparé par Haussknecht en combinant directement le brome avec l'*acide érucique :*

$$C^{44}H^{42}O^4 + Br^2 = C^{44}H^{42}Br^2O^4.$$

Il cristallise en mamelons fusibles à 42-43 degrés; l'amalgame de sodium reproduit son générateur. Avec la potasse alcoolique, à froid, on enlève une molécule d'acide bromhydrique et l'on obtient l'acide *érucique monobromé*, $C^{42}H^{41}BrO^4$; à 150 degrés, tout le brome disparaît et on a l'*acide bénoléique*, $C^{44}H^{40}O^4$, analogue aux acides stéaroléique et palmitoléique.

Bouilli avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, l'acide dibromobénique engendre à la fois de l'acide oxyérucique, $C^{44}H^{42}O^6$, et de l'acide dioxybénique, $C^{44}H^{44}O^8$.

Le *dibromobénate plombique* est une masse emplastique, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, solution qui le laisse déposer par le refroidissement sous forme de petits cristaux (Otto).

2° *Acide dibromobrassique.*

Obtenu par Haussknecht en combinant le brome avec l'acide brassidique.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 54 degrés; avec l'amalgame de sodium, il reproduit lentement son générateur. Une solution bouillante de potasse est sans action sur lui; mais à 210-220 degrés, on obtient de l'acide bénoléique.

Acide tribromobénique.

Équiv........ $C^{44}H^{41}Br^{3}O^{4}$.
Atom........ $C^{22}H^{41}Br^{3}O^{2}$.

Obtenu par Hausknecht en traitant par le brome l'acide érucique monobromé.

Corps fusible à 31-32 degrés, auquel la potasse alcoolique enlève 1 molécule d'acide bromhydrique.

Acide tétrabromobénique.

Équiv........ $C^{44}H^{40}Br^{4}O^{4}$.
Atom........ $C^{22}H^{40}Br^{4}O^{2}$.

On combine l'acide bénoléique avec le brome (H.).

Il cristallise dans l'alcool en lamelles, fusibles à 77-78 degrés. L'amalgame de sodium paraît le transformer lentement en acide érucique.

BIBLIOGRAPHIE.

Haussknecht. — Acides bromobéniques. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIII, 40; *Soc. chim.*, VI, 395.
Otto. — Acide érucique. *Soc. chim.*, I, 148 (1864).
Strecker. — Huile de ben. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIV, 346.
Völcker. — Acide bénique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIV, 342, et *Journ. für prakt. Chem.*, XXXIX, 351.
Walter. — *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, XXII, 1143.

XIV

ACIDES $C^{48}H^{48}O^{4}$.

I. — ACIDE GINGKOÏQUE.

Équiv........ $C^{48}H^{48}O^{4}$.
Atom........ $C^{24}H^{48}O^{2}$.

Il a été signalé par Schwarzenbach dans le fruit du *Salisburia adiantifolia* (*Ginko biloba*). L'auteur indique 35 degrés pour le point de fusion. Son existence est douteuse.

II. — ACIDE PARAFFINIQUE.

En oxydant la paraffine par l'acide azotique fumant ou par le mélange nitrosulfurique, Champion a obtenu un acide qu'il nomme *acide paraffinique* et auquel il assigne pour formule $C^{52}H^{52}Az^{2}O^{20}$.

Suivant G. Pouchet, si l'on ne dépasse pas la température de 110 degrés et si l'on arrête l'action lorsque la paraffine a pris une consistance butyreuse, les produits formés sont les uns solubles dans les eaux mères, les autres insolubles. Les premiers sont constitués par des acides gras à équivalents peu élevés : butyrique, caproïque, caprylique, etc., avec une petite quantité d'acide subérique.

Le produit insoluble dans l'eau renferme un acide gras nouveau, l'acide paraffinique, $C^{48}H^{48}O^4$.

Pour l'isoler des acides gras et de leurs dérivés nitrés, on distille avec de l'eau pour séparer les acides volatils; on dissout le résidu dans la potasse et l'on précipite par l'acide sulfurique.

L'acide paraffinique ainsi obtenu est plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; son odeur rappelle celle de la cire. Il cristallise de sa solution alcoolique en paillettes nacrées, fusibles à 45-47 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il se décompose sous l'influence de la chaleur.

Distillé avec de la chaux, il fournit à la fois des carbures éthyléniques et forméniques.

L'acide nitrique le transforme à chaud en dérivés nitrés (Pouchet).

Les sels alcalins sont amorphes et déliquescents.

Tous ces résultats méritent confirmation.

III. — ACIDE LIGNOCÉRIQUE.

En examinant une paraffine provenant du goudron de hêtre, Hell a trouvé un nouvel acide gras ayant pour formule $C^{48}H^{48}O^4$, ou peut-être $C^{46}H^{46}O^4$.

Purifié par fusion dans l'eau chaude, ce produit goudronneux présente encore une forte odeur empyreumatique et une consistance molle qui ne permet pas de l'exprimer entre des doubles de papier à filtrer. Distillé dans une cornue, il donne un liquide limpide, qui cristallise par le refroidissement. La masse cristalline se dissout en partie dans l'alcool, le produit insoluble étant de la paraffine. Le produit dissous est purifié par de nombreuses cristallisations dans l'alcool et finalement dans la ligroïne ; on le transforme ensuite, par l'esprit de bois et le gaz chlorhydrique, en éther méthylique, qu'on purifie par distillation, puis qu'on saponifie à la manière ordinaire. On peut aussi transformer l'acide en sel sodique, reprendre celui-ci par la ligroïne et le faire cristalliser dans l'alcool.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 80°,5; le produit fondu se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline feuilletée, soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool, la ligroïne, le chloroforme, l'acide acétique.

Les sels se préparent assez facilement.

Le *sel sodique*,

$$C^{48}H^{47}NaO^4,$$

est anhydre à 100 degrés et sous forme pulvérulente.

Le *sel potassique*,

$$C^{48}H^{47}KO^4,$$

est à 100 degrés sous forme d'une poudre savonneuse, soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*,

$$C^{48}H^{47}PbO^4,$$

se prépare au moyen de solutés alcooliques d'acide et d'acétate de plomb. Il se fait un précipité volumineux, pulvérulent à 100 degrés, fusible à 117 degrés, peu soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther, très soluble dans la benzine, surtout à chaud.

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu verdâtre, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans la benzine chaude.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{48}H^{48}O^4),$$

cristallise en écailles, fusibles à 56°,5-57 degrés, très solubles dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, la benzine et la ligroïne.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{48}H^{48}O^4),$$

fond à 55 degrés et bout à 305-310 degrés sous une pression de 15-20 millimètres. Il donne à la distillation de l'éthylène, de l'acide carbonique, de la paraffine et un acétone qui paraît avoir pour formule $C^{94}H^{94}O^2$ (Hell, Hermann).

IV. — *Acide carnaubique.*

Suivant Sturcke, il se trouve à l'état d'éther dans la résine de Carnauba.

C'est un corps fusible à 72°,5, assez soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine et la ligroïne.

BIBLIOGRAPHIE.

HELL et HERMANN. — Acide lignocérique. *Deuts. chem. Gesellschafft*, XIII, 1713; *Soc. chim.*, XXXVI, 156.

POUCHET. — Acide paraffinique. *Soc. chim.*, XXIII, 111.

SCHWARZENBACH. — *Jahresberichte der Chemie*, 529 (1857).

STURCKE. — Acide carnaubique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXIII, 306.

XV

ACIDES $C^{50}H^{50}O^4$.

ACIDE HYÉNIQUE.

Équiv........ $C^{50}H^{50}O^4$.
Atom........ $C^{25}H^{50}O^2$.

Il a été trouvé par Carius dans le contenu des glandes anales d'une hyène (1). La matière grasse de ces glandes avait une odeur musquée. Elle s'est trouvée formée de glycérides palmitique et oléique, et d'un glycéride nouveau, qui a fourni à la saponification l'acide hyénique.

On isole ce dernier en dissolvant les acides gras, provenant de la saponification, dans deux fois leur volume d'alcool absolu bouillant; le corps solide, qui se dépose au bout de quelques jours, est fortement exprimé dans des doubles de papier Joseph; on le transforme en sel plombique, qu'on fait digérer avec de l'acide azotique étendu, et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

L'acide hyénique est séparé de l'acide palmitique par des précipitations fractionnées; le premier précipité, lavé à l'alcool, est constitué par de l'hyénate de plomb.

L'acide hyénique ressemble à l'acide cérotique. Il se dépose de ses solutions alcooliques chaudes en grains formés d'aiguilles microscopiques. Il fond à 77-78 degrés et se ramollit avant la fusion. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

La solution alcoolique possède une réaction acide. Les sels alcalins sont solubles; les sels insolubles dans l'eau ne sont pas décomposés par l'acide acétique étendu.

Les *sels de potassium* et *de sodium* sont peu solubles dans l'eau, même à chaud; en ajoutant beaucoup d'eau, il se précipite des *sels acides*.

Le *sel de calcium*,

$$C^{50}H^{49}CaO^4,$$

est blanc, pulvérulent, formé d'aiguilles microscopiques qui sont très peu solubles dans l'alcool bouillant. Il fond à 85-90 degrés, en une masse pâteuse, translucide.

Le *sel de plomb* est en aiguilles microscopiques très peu solubles dans l'alcool absolu bouillant (Carius).

(1) Carius, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXX, p. 168; *Soc. chim.*, t, II. p. 375 (1864).

XVI

ACIDES $C^{54}H^{54}O^{4}$.

ACIDE CÉROTIQUE.

Équiv........ $C^{54}H^{54}O^{4}$.
Atom........ $C^{27}H^{54}O^{2}$.

SYN. — *Cérine.*

L'acide cérotique, qui constitue la partie de la cire d'abeilles soluble dans l'alcool, a été découvert par John, qui le désigna sous le nom de *cérine*. Brodie reconnut le premier que la cérine était un acide gras.

Il a été retrouvé par Bérard dans la cire de Carnahuba; sous forme d'éther céroto-cérylique dans la cire de Chine (Brodie), ainsi que dans la graisse du suint (Buisine).

Suivant Gill et Meusel, lorsqu'on attaque la paraffine par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, ou plus simplement par de l'acide azotique étendu d'une fois et demie son volume d'eau, il se forme de l'acide cérotique, à côté de beaucoup d'acides gras à équivalents peu élevés, comme les acides acétique, butyrique, valérique, œnanthylique, ainsi que de l'acide succinique et de l'acide anchoïque.

Pour le préparer, on traite la cire fondue par 5 à 6 fois son poids d'alcool bouillant; la partie dissoute est purifiée par cristallisation dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion soit de 70 degrés. Cette portion, dure, cassante et cristalline, est dissoute dans l'alcool bouillant et le soluté est additionné d'une solution alcoolique et bouillante d'acétate de plomb. Il se fait un précipité qu'on lave sur un filtre avec de l'alcool absolu, puis avec de l'éther, pour enlever les matières neutres qui abaissent le point de fusion de l'acide cérotique. On décompose ensuite le résidu par l'acide acétique pur, on épuise par l'eau bouillante et l'on reprend le résidu par l'alcool chaud.

Nafzger conseille d'épuiser la cire par l'alcool bouillant, de traiter le produit dissous par la soude alcoolique, afin de saponifier un peu de myricine entraînée, et d'épuiser le savon sec par l'éther de pétrole bouillant. L'acide cérotique brut, mis en liberté, fond à 76 degrés; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de fusion se fixe à 78 degrés; on achève la purification en passant par l'éther méthylique.

L'acide cérotique se dépose, par le refroidissement, en petits grains cristallins, fusibles à 78 degrés, se concrétant en une masse cristalline. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud.

A l'état de pureté, il peut être distillé sans altération; mais à l'état impur, il se décompose partiellement en donnant des carbures d'hydrogène liquides, de petites quantités d'acides gras, accompagnés de produits empyreumatiques.

Acide chlorocérotique.

Équiv........ $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}$.
Atom........ $C^{27}H^{42}Cl^{12}O^{2}$.

L'acide cérotique fondu est aisément attaqué par le chlore. En maintenant l'action du gaz, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide chlorhydrique, on obtient un produit transparent, d'un jaune pâle, ayant la consistance d'une gomme épaisse.

Le *chlorocérotate de sodium* est insoluble dans l'eau.

Le *chlorocérotate d'éthyle*,

$$C^{4}H^{4}(C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}),$$

qui se prépare comme le cérotate d'éthyle, présente l'aspect de l'acide chlorocérotique (Brodie).

CÉROTATES.

Le *cérotate de sodium*,

$$C^{54}H^{53}NaO^{4},$$

se dépose d'une dissolution alcoolique sous forme d'une masse gélatineuse, contenant des cristaux lamelleux, microscopiques. A 110 degrés, il se dessèche en une poudre blanche et ténue. Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne et dans la benzine.

Le *sel de potassium* présente le même aspect que le précédent. Il se décompose, sans fondre, au-dessus de 200 degrés. Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la ligroïne et la benzine.

Le *sel de magnésium*, obtenu en précipitant une solution alcoolique de l'acide par un soluté alcoolique d'acétate de magnésium, est une poudre grenue, blanche, fondant à 140-145 degrés, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine.

Le *sel de plomb* est une poudre blanche qui cristallise dans la benzine en aiguilles dendritiques fusibles à 112°,5-113°,5. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de cuivre*, après dessiccation, est pulvérulent, d'un bleu vert, fusible au delà de 110 degrés, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la ligroïne, soluble dans la benzine bouillante.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité, qui se décompose avant d'entrer en fusion (N.).

L'*éther méthylique*,

$$C^{2}H^{2}(C^{54}H^{54}O^{4}),$$

obtenu en saturant une solution méthylique chaude de l'acide par l'acide

chlorhydrique, cristallise dans l'alcool méthylique en lamelles nacrées, fusibles à 60 degrés, distillables dans le vide.

Le *cérotate d'éthyle*,

$$C^4H^4(C^{54}H^{54}O^4),$$

qui ressemble au précédent et qui se prépare de la même manière, fond à 59-60 degrés. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, distillable dans le vide. Distillé sous la pression normale, il donne de l'éthylène, de l'acide cérotique, de l'acide carbonique, un acétone et une paraffine.

L'*éther cérylique*,

$$C^{54}H^{52}O^2(C^{54}H^{54}O^4),$$

qui forme la majeure partie de la cire de Chine, cristallise dans la benzine et dans l'alcool. Il fond à 82 degrés (Brodie).

BIBLIOGRAPHIE.

Bérard. — Cire de Carnahuba. *Soc. chim.*, IX, 41.
Boudet et Boissenot. — Sur la cire d'abeilles. *Journ. pharm. et chim.*, XIII, 38 (1827).
Brodie. — Acide cérotique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVII, 180; *Journ. pharm. et chim.* [3], XV, 145, 351.
Buisine. — Graisse de suint. *Soc. chim.*, XLII, 201.
Ettling. — Sur la cire. *Ann. der Chem. und Pharm.*, II, 267.
Francis et Warington. — *Philosophical Magazine*, XXIV, 17.
Gerhardt. — Nature de la cérine. *Revue scientifique*, XIX, 5.
Gill et Meusel. — Produits d'oxydation de la paraffine. *Soc. chim.*, XII, 289.
Hess. — Sur la cire. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXVII, 3.
John. — Sur la cire : cérine et myricine. *Chemische Schrifter*, V, 38.
Lewy. — Recherches sur diverses espèces de cire. *Ann. chim. et phys.* [3], XIII, 438.
Naftzer. — Sur les cérotates. *Soc. chim.*, XLIV, 142.

XVII

ACIDES $C^{60}H^{60}O^4$.

ACIDE MÉLISSIQUE.

Equiv........ $C^{60}H^{60}O^4$.
Atom........ $C^{30}H^{60}O^2$.

Il a été découvert par Brodie en oxydant l'alcool mélissique avec trois fois son poids de chaux potassée, à une température de 220 degrés.

Il cristallise en masses écailleuses, soyeuses, fusibles à 90 degrés, peu solubles dans l'éther, très solubles à chaud dans l'alcool, le chloroforme, le pétrole, le sulfure de carbone.

Suivant Schalfejew, après plusieurs cristallisations dans **l'éther,** il fond à 91 degrés et l'on isole un autre acide fusible à 88 degrés.

Le *sel de plomb*,

$$C^{60}H^{59}PbO^4,$$

est un précipité amorphe, soluble à chaud dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise dans le toluène en aiguilles fusibles à 118-119 degrés (Pieverling).

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, amorphe, fondant à 94-95 degrés en se décomposant. Il est soluble dans le chloroforme et le toluène, mais cette dernière solution noircit rapidement (P.).

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{60}H^{60}O^4),$$

est une masse cireuse, fusible à 73 degrés, soluble dans l'éther bouillant et dans l'alcool.

L'*éther isoamylique*,

$$C^{10}H^{10}(C^{60}H^{60}O^4),$$

cristallise en aiguilles fusibles à 69 degrés, se concrétant à 67 degrés (P.).

Pour préparer l'acide mélissique avec l'alcool mélissique retiré de la cire de Carnahuba, Pieverling chauffe ce corps à 220 degrés avec de la chaux potassée, aussi longtemps qu'il se dégage de l'hydrogène. On reprend par l'acide chlorhydrique, on lave l'acide gras à l'eau bouillante, on le dissout dans l'alcool bouillant et l'on précipite le soluté par l'acétate de plomb; le sel plombique est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Une solution alcoolique abandonne l'acide gras en belles écailles soyeuses, formées d'aiguilles microscopiques. Il fond à 88°,5; il est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, avec une réaction légèrement acide.

Le sel de potassium cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, solubles dans 20 parties d'eau; un excès d'eau le décompose.

BIBLIOGRAPHIE.

Brodie. — Sur la cire d'abeilles. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXI, 149.
Naftzer. — Acide mélissique. *Beritchte der deuts. Chem. Gesellschafft*, CCXXIV, 249.
Pieverling. — Éthers mélissiques. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXIII, 363; *Bull. Soc. chim.*, XXVIII, 177.
Schalfejew. — *Journ. der russ. Chem. Gesellschafft*, XI, 113.
Story-Maskelyne. — Cire de Carnahuba. *Soc. chim.*, XII, 382.
Sturcke. — Acide mélissique. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, CCXXIII, 295.
Zatzek. — *Monatschefte für Chem.*, III, 678.

XVIII

ACIDES $C^{68}H^{68}O^4$.

ACIDE DICÉTYLACÉTIQUE.

Équiv........ $C^{68}H^{68}O^4$.
Atom........ $C^{34}H^{68}O^2 = CH(C^{16}H^{33})^2.CO^2H$.

Obtenu par Gutzeit en chauffant à 150-170 degrés l'acide dicétylmalonique :

$$C^{70}H^{68}O^8 = C^2O^4 + C^{68}H^{68}O^4.$$

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 69-70 degrés; il en résulte une huile limpide, qui ne se concrète plus qu'à 63 degrés.

Le *sel d'argent*,

$$C^{68}H^{67}AgO^4,$$

est amorphe, inaltérable à la lumière (1).

XIX

ACIDES $C^{128}H^{128}O^4$.

ACIDE THÉOBROMIQUE.

Équiv........ $C^{128}H^{128}O^4$.
Atom........ $C^{64}H^{128}O^2$.

Il a été retiré du beurre de cacao par Kingzett.

Le beurre de cacao examiné par Kingzett fondait à 30 degrés. A la saponification, il a fourni plusieurs acides gras, qui ont été purifiés par cristallisations et par fractionnements méthodiques.

L'acide théobromique cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 72°,2. Il paraît susceptible de distiller à une température élevée. A l'état sec, il est électrique, propriété qui est encore plus prononcée pour le sel d'argent (2).

(1) Gutzeit, *Acides cétyl et dicétylacétiques* (*Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 882).
(2) Kingzett, *Sur deux nouveaux acides gras contenus dans le beurre de cacao* (*Soc. chim.*, t. XXX, p. 271.

EDME BOURGOIN.



TABLE DES MATIÈRES

ACIDES ORGANIQUES

PREMIÈRE PARTIE : **GÉNÉRALITÉS — ACIDES ORGANIQUES**

GÉNÉRALITÉS

PREMIÈRE PARTIE

PREMIER ORDRE

ACIDES MONOBASIQUES A QUATRE ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE

CHAPITRE PREMIER.

ACIDE FORMIQUE.

CHAPITRE II.

ACIDE ACÉTIQUE ET SES DÉRIVÉS.

CHAPITRE III.

ACIDE PROPIONIQUE.

CHAPITRE IV.

ACIDES BUTYRIQUES.

CHAPITRE V.

ACIDES VALÉRIQUES.

CHAPITRE VI.

ACIDES CAPROÏQUES.

CHAPITRE VII.

ACIDES ŒNANTHYLIQUES OU HEPTYLIQUES.

CHAPITRE VIII.

ACIDES OCTYLIQUES ET NONYLIQUES.

CHAPITRE IX.

ACIDES GRAS A ÉQUIVALENTS ÉLEVÉS.

VII. — Acides $C^{32}H^{32}O^4$.

VIII. — Acides $C^{34}H^{34}O^4$.

IX. — Acides $C^{36}H^{36}O^4$.

X. — Acides $C^{38}H^{38}O^4$.

XI. — Acides $C^{40}H^{40}O^4$.

XII. — Acides $C^{42}H^{42}O^4$.

XIII. — Acides $C^{44}H^{44}O^4$.

XIV. — **Acides** $C^{48}H^{48}O^{4}$.

XV. — **Acides** $C^{50}H^{50}O^{4}$.

XVI. — **Acides** $C^{54}H^{54}O^{4}$.

XVII. — **Acides** $C^{60}H^{60}O^{4}$.

XVIII. — **Acides** $C^{68}H^{68}O^{4}$.

XIX. — **Acides** $C^{128}H^{128}O^{4}$.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES



12339. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.